



Rozprawa doktorska

**„Układy dendrytyczne na bazie
funkcjonalizowanych silseskwioksanów
– synteza i charakterystyka”**

“Dendritic systems based on functionalized
silsesquioxanes – synthesis and characterization”

Aleksandra Anna Mrzyglód

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych

Promotor: Prof. UAM dr hab. Beata Dudzic



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

Pani prof. UAM dr hab. Beacie Dudziec dziękuję za wprowadzenie w świat chemii silseskwioksanów, za liczne dyskusje merytoryczne, cenne wskazówki i rady oraz wiele możliwości rozwoju, jak również za nieocenioną pomoc, życzliwość, cierpliwość podczas wieloletniej współpracy.

Dziękuję Dr Monice Rzonsowskiej, Dr Katarzynie Mitule oraz całemu zespołowi Zakładu Chemii Metaloorganicznej oraz Centrum Zaawansowanych Technologii za pomoc, życzliwość oraz przyjazną atmosferę pracy.

Szczególne podziękowania kieruje w stronę moich najbliższych:

Mojemu Mężowi Jakubowi za wiarę we mnie, cierpliwość, wyrozumiałość w trudnych momentach oraz za motywowanie, abym się nigdy nie poddała.

Rodzicom – Grażynie i Bogusławowi za przekazanie mi najważniejszych wartości w życiu oraz motywację do ciągłego rozwijania i kształcenia się.

Podziękowania dla

Narodowego Centrum Nauki za dofinansowanie badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej w ramach programów OPUS: grant nr 2021/41/B/ST5/02028 oraz 2016/23/B/ST5/00201.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Narodowego Centrum Badań i Rozwoju za dofinansowanie badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej w ramach projektu „*UNIwersYTET JUTRA I – zintegrowany program rozwoju Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*” (grant nr POWR.03.05.00-00-Z303/17) oraz dofinansowania wyjazdu konferencyjnego, podczas którego miałam możliwość przedstawiania wyników badań w ramach projektu „*UNIwersYTET JUTRA II – zintegrowany program rozwoju Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*” (grant nr POWR.03.05.00-00-Z303/18) – współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój (POWER) Osi Priorytetowej III Szkolnictwo Wyższe dla Gospodarki i Rozwoju, działania 3.5 Kompleksowe programy szkół wyższych).



Inicjatywy Doskonałości – Uczelni Badawczej za dofinansowanie badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej (017/02/SNŚ/0001), za umożliwienie wyjazdu na staż naukowy do Madrytu (048/13/UAM/0017), jak również dofinansowania wyjazdów konferencyjnych, podczas których miałam możliwość przedstawiania wyników badań (015/06/POB3/0003, 022/06/POB3/0007, 071/06/POB3/0009, 093/06/POB3/0008).



Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za możliwość korzystania z infrastruktury budynku w ramach prowadzonych badań.





Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów.....	8
Streszczenie w języku polskim.....	11
Streszczenie w języku angielskim.....	14
Dorobek naukowy.....	16
A. Wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.....	16
B. Wykaz pozostałych publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej.....	17
C. Międzynarodowe staże naukowe.....	17
D. Udział w projektach badawczych.....	17
E. Uczestnictwo w konferencjach naukowych.....	18
F. Stypendia, nagrody i wyróżnienia.....	20
G. Aktywność pozanaukowa.....	20
Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską.....	22
1. Wstęp.....	22
2. Cel pracy.....	31
3. Omówienie wyników badań.....	33
4. Podsumowanie i wnioski.....	65
5. Literatura.....	68
6. Oświadczenia współautorów.....	77
7. Kopie publikacji stanowiących rozprawę doktorską.....	91



Wykaz stosowanych skrótów

^1H NMR – (*proton Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego

^{13}C NMR – (*carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego

^{29}Si NMR – (*silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia krzemowego magnetycznego rezonansu jądrowego

A – powierzchnia elektrody

$\text{Bi}(\text{OTf})_3$ – trifluorometanosulfonian bizmutu(III)

BSE – (*BackScattered Electron detector*) – detektor elektronów wstecznie rozproszonych w analizie SEM

C – stężenie substancji elektroaktywnej

C_0 – stężenie depolaryzatora

C_{dl} – pojemność międzyfazowa warstwy podwójnej

CDCl_3 – chloroform deuterowany

CHCl_3 – chloroform

CV – (*Cyclic Voltammetry*) – woltamperometria cykliczna

D_0 – współczynnik dyfuzji

DCM – dichlorometan/ chlorek metylenu

DDSQ – (*Double-Decker Silsesquioxane*) – silseskwioxan typu double-decker

DDSQ-4OH – tetrasilanol DDSQ

DIBAL – wodorek diizobutyloglinu

E_1^0 – potencjał początkowy

E_2^0 – potencjał końcowy

$\Delta E_{2,1}^0$ – różnica potencjałów

EA – (*Elemental Analysis*) – analiza elementarna

EIS – (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Et_2O – eter dietylowy

Et_3N – trietyloamina

ESI MS – (*Electrospray Ionization Mass Spectrometry*) – spektrometria mas z jonizacją próbki poprzez elektrorozpylanie

F – stała Faradaya

FT-IR – (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

FT-IR – *in situ* – (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – in situ*) – spektroskopia w podczerwieni *in situ* z transformacją Fouriera w realnym czasie trwania

G – generacja

GE – *the General Electric*

GPC – (*Gel Permeation Chromatography*) – chromatografia żelowo-permeacyjna

HMDS – 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazan

iBu – grupa izobutyłowa



iBu₇T₈ – monopodstawiony w pełni skondensowany silseskwioksan typu T₈ z izobutyłowymi grupami inertnymi

i₀ – wartość prądu wymiennego

i_p – natężenie prądu pikowego

IUPAC – (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

J_{H-H} – jądrowa stała sprzężenia spinowo-spinowego

[μ-Ir(cod)Cl]₂ – dimer chlorku 1,5-cyklooktadienu irydu(I)

k⁰ – stała heterogeniczna przenoszenia elektronów

K_c – (*Comproportionation Constant*) – stała współproporcjonalności

k_s – stała szybkości przenoszenia elektronów

KH – wodorek potasu

KHMDS – bis(trimetylosililo)amidek potasu

LiAlH₄ = LAH – glinowodorek litu

MALDI TOF MS – (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Time-Of-Flight (TOF) Mass Spectrometry*) – spektrometria mas z laserową jonizacją próbki wspomagana matrycą z detektorem czasu przelotu

MeCN – acetonitryl

n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej

n-BuLi – *n*-butylolit

NaBH₄ – tetrahydroboran sodu

NaH – wodorek sodu

NMR – (*Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

MeCN – acetonitryl

MeOH – metanol

OLED – (*Organic Light Emitting Diode*) – organiczne diody emitujące światło

PAMAM – poli(amidoaminy)

Ph – grupa fenyłowa

Ph₈T₈ – w pełni skondensowany silseskwioksan typu T₈ posiadający osiem grup fenyłowych

POSS – (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*) – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany

PPI – poli(propyleno iminy)

PVA – alkohol poliwinylowy

Pt – platyna

[Pt₂(dvds)₃] – tris(1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksan)diplatyna(0), katalizator Karstedt'a

R – stała gazowa

R_{ct} – kinetyka przenoszenia elektrolitów

R_s – rezystancja elektrolitu

Red-Al[®] – bis(2-metoksyetoksy)glinowodorek sodu

SCE – (*Saturated Calomel Electrode*) – kalomelowa elektroda odniesienia

Sc(OTf)₃ – trifluorometanosulfonian skandu(III)

SE – (*Secondary Electron*) – elektrony wtórne

SEM – (*Scanning Electron Microscope*) – skaningowy mikroskop elektronowy

SQ – (*Silsesquioxane*) – silseskwioksan

T – temperatura bezwzględna

T₈ – w pełni skondensowany silseskwioksan klatkowy



T_d^{5%} – temperatura 5% ubytku masy

T_d^{10%} – temperatura 10% ubytku masy

TGA – (*Thermogravimetric Analysis*) – analiza termogravimetryczna

THF – tetrahydrofuran

TMDS – 1,1,3,3-tetrametylodisilazan

ν – szybkość zmian potencjału

$\bar{\nu}$ – liczba falowa

Vi – grupa winylowa (HC=CH₂)

W – impedancja Warburga

XRD – (*X-ray Diffraction*) – rentgenografia strukturalna

Streszczenie w języku polskim

Chemia dendrymerów jest jedną z dziedzin nauki, która ulega ciągłemu rozwojowi, ze względu na różnorodność struktur możliwych do otrzymania. Dendrymery charakteryzują się budową kulistą z znaczną ilością powierzchniowych grup funkcyjnych, w porównaniu z ich odpowiednikami posiadającymi dwie lub trzy takie same grupy, co determinuje ich polepszone właściwości fizykochemiczne. Jako rdzenie dendrymerów wykorzystuje się, m.in. ugrupowania poliamidoaminowe, karbosilanowe czy karbosiloksanowe. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie wykorzystaniem jako rdzenia dendrymeru specyficznych związków krzemoorganicznych, tzw. silseskwioksanów. To układy o trójwymiarowej, dobrze zdefiniowanej strukturze połączeń Si-O-Si, stanowiących rdzeń tych cząsteczek z zakotwiczonymi grupami organicznymi na jego powierzchni. W związku z powyższym, natura tych organiczno-nieorganicznych struktur definiuje je jako związki hybrydowe, charakteryzujące się ciekawymi właściwościami fizykochemicznymi, które determinują ich późniejsze szerokie zastosowanie w chemii materiałowej, medycynie, przemyśle, ale również i w życiu codziennym.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, pt. „*Układy dendrytyczne na bazie funkcjonalizowanych silseskwioksanów – synteza i charakterystyka*” zaprojektowano i opracowano protokoły syntez dendrymerów o różnych rdzeniach silseskwioksanowych: monofunkcyjnym typu T_8 (kubicznym) z izobutyłowymi i fenyłowymi grupami inertnymi oraz di- i tetrafunkcyjnym silseskwioksanem typu double-decker (DDSQ). Wybrane związki zostały scharakteryzowane pod kątem wybranych właściwości fizykochemicznych. Przedstawiona rozprawa doktorska obejmuje cykl czterech publikacji (**P1** – **P4**), które opisują syntezę i charakterystykę dendrymerów silseskwioksanowych różniących się dendronami: winylo- i chlorometyleno-podstawionymi (**P1**), karbosilanowymi (**P2**), ferrocenowymi (**P3**) oraz polioliowymi (**P4**). W ramach pracy **P1**, **P2**, **P4** jako rdzenie silseskwioksanowe wykorzystano zarówno monofunkcyjny iBu_7T_8 oraz Ph_7T_8 oraz di- i tetrafunkcyjny silseskwioksan typu double-decker. Natomiast w pracy **P3** rdzeniem dendrymerów ferrocenowych był jedynie tetrafunkcyjny DDSQ.

Pierwsza praca z cyklu (**P1**) dotyczyła opracowania ścieżki syntetycznej do otrzymania winylo- i chlorometyleno-podstawionych dendrymerów o niskiej generacji, odpowiednio G1 i G1.5. Protokół syntetyczny opierał się na sekwencji reakcji kondensacji oraz hydrosililowania. Podczas pierwszego etapu oprócz pożądanego związku otrzymano nowy typ silseskwioksanu typu double-decker z zamkniętym z jednej strony narożem, którego struktura została potwierdzona za pomocą analizy XRD. Natomiast w drugim etapie badań procesu hydrosililowania weryfikowany był wpływ rodzaju katalizatora, temperatury prowadzenia reakcji na opracowanie warunków umożliwiających selektywne otrzymanie produktu β -addycji, który jest preferowany w syntezie związków dendrytycznych. Dobór wprowadzanych grup reaktywnych (winylowych- i chlorometylenowych-) był zamierzonym celem w kwestii możliwości dalszego wykorzystania tych układów, i w związku z tym łatwością ich modyfikacji.

W publikacji **P2** została opisana synteza dendrymerów silseskwioksanowych z karbosilanowymi dendronami, w której wykorzystano zaprojektowaną indywidualnie procedurę, opartą na sekwencji reakcji hydrosililowania i redukcji. W ramach tych badań weryfikowano umiejscowienie wiązania Si-H w strukturach obu reagentów na selektywność procesu hydrosililowania. Zweryfikowano także rodzaj czynnika redukującego oraz opracowano różne metody oczyszczania uzyskanych produktów

w zależności od stosowanych reagentów, tj. struktur silseskwioksanów. Dodatkowo, sprawdzono możliwość modyfikacji obecnego w nowych dendrymerach o generacji G.1 wiązania Si-H w reakcji hydrosililowania celem jego funkcjonalizacji, jak również dalszego rozbudowania dendrymeru poprzez zastosowanie opracowanej metody „one-pot”.

Kolejna praca **P3** poświęcona jest otrzymaniu układów z ferrocenowymi podstawnikami i rdzeniem silseskwioksanowym typu double-decker. Związki te zostały przygotowane w oparciu o reakcję hydrosililowania. Dodatkowym aspektem badań była charakterystyka samych związków pod kątem ich stabilności termicznej oraz rozpuszczalności w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych. Ponadto, ze względu na obecne w strukturze grupy ferrocenowe, otrzymane układy zostały zbadane pod kątem właściwości utleniająco-redukujących z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, co zrealizowano podczas stażu w grupie prof. Pilar García Armada, w ramach stypendium z projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. W ramach realizowanych prac przygotowano zmodyfikowane przez ferrocenowe dendrymery elektrody platynowe, których właściwości zostały zweryfikowane przez techniki woltamperometrii cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Ostatnia publikacja z cyklu (**P4**) dotyczyła syntezy polioliowych układów dendrytycznych o różnych rdzeniach silseskwioksanowych. Do tego celu zaprojektowano szlak syntezy tych związków, który opierał się na sekwencji reakcji katalitycznych: hydrosililowania, O-sililowania oraz ponownego hydrosililowania. Podczas badań weryfikowano wpływ budowy wykorzystanych do badań olefin z grupami hydroksylowymi. Zrewidowano właściwości fizykochemiczne otrzymanych układów dendrytycznych w zależności od ilości podstawników organicznych, jak i rodzaju rdzenia silseskwioksanowego. Opracowano 3 metody oczyszczania takich związków w zależności od typu rdzenia dendrymeru, jak również sprawdzono stabilność układów G1.5 w warunkach atmosferycznych.

Badania przedstawione w opublikowanych pracach były realizowane w ramach grantów doktoranckich z projektu *Uniwersytet Jutra I* nr POWR.03.05.00-00-Z303/17 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz z projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 17, Zadanie 02 – Wsparcie procesu aplikacji grantowych: merytoryczne, techniczne i językowe; nr wniosku 017/02/SNŚ/0001, pt.: „*Poliolowe układy dendrytyczne na bazie rdzeni silseskwioksanowych*”, a także stażu w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*; konkurs 048, zadanie 13 – Wsparcie umiędzynarodowienia badań naukowych prowadzonych w Szkole Doktorskiej UAM, nr wniosku: 048/13/UAM/0017.

Przedstawione w publikacjach **P1 – P4** zoptymalizowane procedury syntetyczne pozwoliły na otrzymanie 39 układów dendrytycznych, z czego 36 jest nieznanymi w literaturze, których struktury zostały potwierdzone spektroskopowo i spektrometrycznie. Podczas badań wykazano, że rozbudowane układy molekularne o zdefiniowanej strukturze charakteryzują się indywidualnymi cechami fizykochemicznymi ze względu na obecne w ich architekturze różnorodne funkcjonały, jak i różne typy rdzeni silseskwioksanowych, co determinowało konkretny sposób podejścia do ich otrzymania. Ponadto, syntezowane układy dendrytyczne stanowią bibliotekę nowych, nieznanymi do tej pory związków łączących naturę dendrymerów i silseskwioksanów typu T₈ oraz double-decker, dzięki której można bliżej poznać tę nową dziedzinę chemii. Taka baza związków może być podstawowym elementem do planowania kierunków ich dalszego wykorzystania. Badania prowadzone w przedstawionej pracy doktorskiej wpisują się w ambitne wyzwania chemii materiałów. W ostatnich latach liczba raportów dotyczących syntez dendrymerów o charakterze hybrydowym o różnorodnych



zastosowaniach rośnie, a mimo to, perspektywy dalszego rozwoju tej grupy układów są duże i być może nadal nie do końca odkryte.

Streszczenie w języku angielskim

The field of dendrimer chemistry has been continually evolving, driven by the diversity of structures that can be obtained. Dendrimers, characterized by a spherical structure with numerous surface functional groups, exhibit enhanced physicochemical properties in comparison to their counterparts with fewer identical groups. Various polyamidoamine, carbosilane, and carbosiloxane groups serve as dendrimer cores. In recent years, there has been growing interest in the use of specific organosilicon compounds, so-called silsesquioxanes, as dendrimer cores. These three-dimensional structures feature well-defined Si-O-Si connections, forming the core with organic groups anchored on the surface. Therefore, the nature of these organic-inorganic structures defines them as hybrid compounds exhibiting interesting physicochemical properties which determine their subsequent wide use in materials chemistry, medicine, industry, but also in everyday life.

The doctoral thesis, titled "*Dendritic Systems Based on Functionalized Silsesquioxanes – Synthesis and Characterization*", focused on designing and developing synthesis protocols for dendrimers with different silsesquioxane cores - monofunctional T₈ (cubic) with isobutyl and phenyl inert groups, as well as di- and tetrafunctional double-decker silsesquioxanes. Selected physicochemical properties of the compounds were characterized. This doctoral dissertation is composed of four publications (**P1** – **P4**) covering the synthesis and characterization of silsesquioxane dendrimers with different dendrons: vinyl- and chloromethyl-substituted dendrimers (**P1**), carbosilane dendrimers (**P2**), ferrocene-substituted dendrimers (**P3**), and polyol dendrimers (**P4**). **P3** describes ferrocene dendrimers based only on tetrafunctional DDSQ core.

The first publication (**P1**) is focused on the development of a synthetic route to low-generation vinyl- and chloromethyl-substituted dendrimers (G1 and G1.5) using a synthetic protocol based on condensation and hydrosilylation reactions. Unexpectedly, during the first stage of research, a new type of double-decker silsesquioxane, closed on one side of the corner, was obtained which was confirmed by XRD analysis. In the second stage of studies on the hydrosilylation process, the influence of the type of catalyst and reaction temperatures on the efficient conditions enabling selective obtaining of the β -addition product - crucial in dendrimer synthesis - were verified. The selection of the introduced reactive groups (vinyl- and chloromethyl-) was the intended goal to examine the possibility of their further use due to the ease of modification.

The second publication (**P2**) described the synthesis of carbosilane-substituted dendrimers using a custom-designed procedure based on a sequence of hydrosilylation and reduction reactions. As a part of these studies, the location of the Si-H bond in the reagents' structures was verified in terms of the impact on selectivity of the hydrosilylation process. The type of reducing agent was also revised and various methods of purifying of the obtained products were developed, depending on the reagents used, i.e. the silsesquioxane structures. Additionally, the possibility of modifying the Si-H bond present in the new dendrimers of the G.1 generation was examined using the hydrosilylation reaction in order to functionalize it, as well as to further expand the dendrimer by using the developed "one-pot" method.

The third publication (**P3**) was devoted to gaining dendrimers with ferrocene substituents and a double-decker silsesquioxane core. An additional aspect of the research was the characterization of the compounds in terms of their thermal stability and solubility in basic organic solvents. Moreover, due to the ferrocene groups present in the structure, the obtained systems were tested for reduction-



oxidation properties using cyclic voltammetry (CV) during an internship in the group of prof. Pilar García Armada, as a part of the scholarship from the *Excellence Initiative – Research University* project. Within conducted studies, platinum electrodes modified by ferrocene dendrimers were prepared and characterized by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance techniques (EIS).

The fourth publication (**P4**) concerned the synthesis of polyol dendrimers with different silsesquioxane cores. For this purpose, the developed synthetic route explored the sequence of catalytic reactions: hydrosilylation, *O*-silylation and hydrosilylation. During the tests, the influence of the structure of olefins with hydroxyl groups used in the research was verified. The physicochemical properties of the obtained dendritic systems were verified in terms of the amount of organic substituents and the type of silsesquioxane core. To isolate these compounds, three purification methods were developed and they were dependent on the type of dendrimer core. Also, the stability of the G1.5 systems in atmospheric conditions was verified.

The research work was conducted as a part of doctoral grants from the *Uniwersytet Jutra I* project no. POWR.03.05.00-00-Z303/17 financed by the National Center for Research and Development and the *Excellence Initiative – Research University*, Competition 17, Task 02 – Support for the grant application process: substantive, technical and linguistic; application no. 017/02/SNŚ/0001, entitled: "*Polyol dendritic systems based on silsesquioxane cores*", and scholarship from the *Excellence Initiative – Research University* project, competition 048, task 13 – Support for the internationalization of scientific research conducted at the Adam Mickiewicz University Doctoral School; application number: 048/13/UAM/0017.

The optimized synthetic procedures presented in publications **P1 – P4** resulted in obtaining 39 dendritic systems, 36 of which are novel. The structures were spectroscopically confirmed, demonstrating unique physicochemical characteristics. It was proved that such systems with a defined structure possess their individual physicochemical features due to the various functionalities present in their structure, as well as different types of silsesquioxane cores, which determined the specific approach in their preparation. These studies contribute to the ambitious challenges in materials chemistry, providing a library of novel compounds merging dendrimer and silsesquioxane properties for potential diverse applications. The work aligns with the ongoing exploration and development of hybrid dendrimer structures, holding promise for future discoveries in this exciting field of chemistry.

Dorobek naukowy

A. Wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

- P1.** Aleksandra Mrzygłód, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*
Vinyl- and chloromethyl-substituted mono- T_8 and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems
Dalton Transactions, **2022**, 51, 1144-1149; IF₂₀₂₂= 4,00; IF_{5year}= 3,70.
- P2.** Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszczyk, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*
Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives
Inorganic Chemistry Frontiers, **2023**, 10, 4587-4596; IF₂₀₂₃= 7,00; IF_{5year}= 6,30.
- P3.** Aleksandra Mrzygłód, Maria Pilar García-Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki
Metallo-dendrimers unveiled: investigation the formation and features of double-decker silsesquioxane-based silylferrocene dendrimers
Inorganic Chemistry, **2023**, 62 (41), 16932-16942; IF₂₀₂₃= 4,60; IF_{5year}= 4,40.
- P4.** Aleksandra Mrzygłód*, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*
Exploring polyol-functionalized dendrimers with silsesquioxane cores
Inorganic Chemistry, **2023**, 62 (51), 21343-21352; IF₂₀₂₃= 4,60; IF_{5year}= 4,40.

Sumaryczny Impact Factor (IF) według listy Journal Citation Reports (JRC) na rok wydania publikacji wynosi: 20,20.



B. Wykaz pozostałych publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej

1. Julia Duszczyk, **Aleksandra Mrzyglód**, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks* *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2023**, 10, 888-899. IF₂₀₂₃= 7,00; IF_{5year}= 6,30.

C. Międzynarodowe staże naukowe

- ✓ **12.09.2018 – 31.01.2019**, 5 miesięczny staż naukowy w grupie badawczej Prof. Jesus Pérez-Torrente – Universidad de Zaragoza, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, Wydział Chemii, C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Hiszpania. Wyjazd finansowany w ramach projektu *Erasmus+*.
- ✓ **6.10.2022 – 20.10.2022**, 2 tygodniowy staż naukowy w grupie badawczej prof. Maria Pilar García Armada – Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Catedrática de Ingeniería Química, C/ José Gutierrez Abascal 2, 28006 Madrid, Hiszpania. Staż realizowany w ramach stypendium z projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 048, Zadanie 13 – Wsparcie umiędzynarodowienia badań naukowych prowadzonych w Szkole Doktorskiej UAM; nr wniosku: 048/13/UAM/0017.

D. Udział w projektach badawczych

- ✓ Opus 12 grant nr 2016/23/B/ST5/00201, pt. “*Nowe perspektywy dla tetrafunkcjonalnych silseskwioksanów typu double-decker jako molekularnych rusztowań dla reaktywnych grup organicznych*” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki.
Czas realizacji: 04.07.2017 – 03.04.2021.
Pełniona funkcja: wykonawca.
Kierownik projektu: Prof. UAM dr hab. Beata Dudziec.
- ✓ Grant doktorancki w ramach projektu *Uniwersytet Jutra I* nr POWR.03.05.00-00-Z303/17 finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.
Okres realizacji: 26.05.2021 – 26.06.2022.
Pełniona funkcja: **kierownik**.
- ✓ MiniGrant doktorancki pt.: “*Poliolowe układy dendrytyczne na bazie rdzeni silseskwioksanowych*” w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 17, Zadanie 02 – Wsparcie procesu aplikacji grantowych: merytoryczne, techniczne i językowe; nr wniosku 017/02/SNŚ/0001.
Okres realizacji: 1.10.2021 – 30.09.2022.
Pełniona funkcja: **kierownik**.
- ✓ Opus 21 grant nr 2021/41/B/ST5/02028, pt. “*Zaawansowane materiały koordynacyjne projektowane w oparciu o funkcjonalne silseskwioksany*” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki.
Czas realizacji: 18.01.2022 – obecnie.
Pełniona funkcja: wykonawca.
Kierownik projektu: Prof. UAM dr hab. Beata Dudziec.

E. Uczestnictwo w konferencjach naukowych

▪ **Komunikaty wygłoszone osobiście**

- ✓ **A. Florkowska**, *Poziom glukozy we krwi człowieka – metabolizm i cukrzyca*, XV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 24-26.10.2014, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *Sztuczne kamienie*, XVI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 26-29.03.2015, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *Dlaczego rośliny parzą?*, XVII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 23-25.10.2015, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *Protonoterapia, czyli inne podejście w leczeniu nowotworów*, XVIII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 21-23.10.2016, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *Protonoterapia, czyli inne podejście w leczeniu nowotworów*, XLV Ogólnopolska Szkoła Chemii „Chemia na fali” Jesień’16, 10-14.11.2016, Rozewie, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *NanoKnife – noże, które potrafią leczyć*, XIX Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 24-26.03.2017, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *NanoKnife – noże, które potrafią leczyć*, XLVI Ogólnopolska Szkoła Chemii „Potęga pierwiastków” Wiosna’17, 29.04-03.05.2017, Jachranka, Polska (**poster**).
- ✓ **A. Florkowska**, B. Dudziec, *Synteza i charakterystyka nowych tetrafunkcyjnych pochodnych silseskwioksanów typu double-decker*, XX Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 20-22.10.2017, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *Nowe asymetryczne kompleksy rodu i irydu*, XXI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 23-25.03.2018, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, *Nawe katalizatory irydu stosowane w dehydrogenacji kwasu mrówkowego*, XXII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 15-17.03.2019, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, B. Dudziec, *Wykorzystanie difunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker w syntezie liniowych układów makromolekularnych*, XXIII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 18-20.10.2019, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, J. Duszczyk, B. Dudziec, K. Mituła, M. Rzonsowska, M. Dutkiewicz, R. Januszewski, M. Nowicki, *Budowa reagentów a architektura makromolekularnych produktów krzemoorganicznych z wykorzystaniem struktury DDSQ w procesie hydrosilowania*, XVI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 05-06.12.2020, Wrocław, Polska (**prezentacja**).

- ✓ **A. Florkowska**, B. Dudziec, *Dendrymery silseskwioxanowe- właściwości i zastosowanie*, XVII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 15-16.05.2021, Wrocław, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Florkowska**, B. Dudziec, *Silsesquioxane derivatives as potential cores for dendritic systems*, The 19th International Symposium on Silicon Chemistry (online), 05-07.07.2021, Toulouse, France (**poster**).
- ✓ **A. Florkowska**, R. Januszewski, M. Kubicki, B. Dudziec, *New dendritic systems with mono- T_8 and double-decker silsesquioxane cores*, The 4th edition of the International Symposium on Synthesis and Catalysis 2021, 31.08-03.09.2021, Evora, Portugal (**flash communication**).
- ✓ **A. Florkowska**, R. Januszewski, M. Kubicki, B. Dudziec, *New dendritic systems with mono- T_8 and double-decker silsesquioxane cores*, The 4th edition of the International Symposium on Synthesis and Catalysis 2021, 31.08-03.09.2021, Evora, Portugal (**poster**).
- ✓ **A. Florkowska**, B. Dudziec, *Dendrimers with carbosilane functionality based on silsesquioxane cores*, The 5th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (online), 24-25.09.2021, Beijing, China (**prezentacja**).
- ✓ **A. Mrzygłód**, B. Dudziec, *Medyczne zastosowanie dendrymerów o rdzeniach silseskwioxanowych*, XXV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 05-07.11.2021, Jezioro, Polska (**prezentacja**).
- ✓ **A. Mrzygłód**, J. Duszczyk, B. Dudziec, *Si-Cl reduction as a route to obtain dendritic systems with silsesquioxane cores*, 8th EuChemS Chemistry Congress, 28.08-01.09.2022, Lizbona, Portugalia (**poster**).
- ✓ **A. Mrzygłód**, Maria Pilar García-Armada, Beata Dudziec, *Ferrocene modifications at silsesquioxane-based dendrimers*, 14th Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 23-27.04.2023, Paryż, Francja (**poster**).
- ✓ **A. Mrzygłód**, M. Rzonsowska, B. Dudziec, *N,X -pincer type derivatives of dendrimers with silsesquioxane core*, 10th European Silicon Days, 10-12.07.2023, Montpellier, Francja (**poster**).
- **Współautorstwo wystąpień konferencyjnych**
 - ✓ J. Duszczyk, **A. Florkowska**, B. Dudziec, R. Januszewski, M. Dutkiewicz, M. Kubicki, *Linear double-decker silsesquioxane based macromolecular frameworks*, The 19th International Symposium on Silicon Chemistry, 05-07.07.2021, Toulouse, France (poster).
 - ✓ B. Dudziec, M. Rzonsowska, K. Mituła, J. Duszczyk, **A. Florkowska**, M. Kubicki, *Double-Decker Silsesquioxanes and their (Unexpectedly Frustrating) Transformation*, The 4th edition of the International Symposium on Synthesis and Catalysis 2021, 31.08-03.09.2021, Evora, Portugal (wystąpienie ustne).
 - ✓ B. Dudziec, K. Mituła, M. Rzonsowska, J. Duszczyk, **A. Mrzygłód**, *Unsaturated Silsesquioxanes as Building Blocks of Novel Hybrid Systems*, III International Conference on Materials Science & Engineering, 18-22.04.2022, Boston, MA, USA (wykład)
 - ✓ B. Dudziec, K. Mituła, M. Rzonsowska, J. Duszczyk, **A. Mrzygłód**, *Are Silsesquioxanes Susceptible to be Part of Hybrid Ligands?*, 8th EuChemS Chemistry Congress, 28.08-01.09.2022, Lizbona, Portugalia (wystąpienie ustne).



- ✓ M. Rzonsowska, B. Dudziec, **A. Mrzyglód**, *Synthesis and assembly properties of selected T_8 and DDSQ silsesquioxanes ligands*, 8th EuChemS Chemistry Congress, 28.08-01.09.2022, Lizbona, Portugalia (wystąpienie ustne).
- ✓ B. Dudziec, M. Rzonsowska, K. Miłtuła, **A. Mrzyglód**, J. Duszczyk, *Silsesquioxanes from the inside out - modifications and emerging functions*, 10th European Silicon Days, 10-12.07.2023, Montpellier, Francja (wykład).

F. Stypendia, nagrody i wyróżnienia

- ✓ **2015 – 2016** Laureatka Stypendium Rektora UAM III-stopnia dla najlepszych studentów.
- ✓ **2016 – 2017** Laureatka Stypendium Rektora UAM II-stopnia dla najlepszych studentów.
- ✓ **2017 – 2018** Laureatka Stypendium Rektora UAM I-stopnia dla najlepszych studentów.
- ✓ **2018 – 2019** Laureatka Stypendium dla studenta/studentki – magistranta/magistrantki w ramach projektu Opus 12 grant nr 2016/23/B/ST5/00201.
- ✓ **2021** Otrzymanie dofinansowania wyjazdu na konferencję naukową The 19th International Symposium on Silicon Chemistry, Toulouse, Francja w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 15, Zadanie 06 – Wsparcie udziału naukowców i doktorantów w prestiżowych konferencjach naukowych; nr wniosku 015/06/POB3/0003.
- ✓ **2021** Otrzymanie dofinansowania wyjazdu na konferencję naukową The 4th edition of the International Symposium on Synthesis and Catalysis 2021, Evora, Portugalia w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 22, Zadanie 06 – Wsparcie udziału naukowców i doktorantów w prestiżowych konferencjach naukowych; nr wniosku 022/06/POB3/0007.
- ✓ **2022** Otrzymanie dofinansowania dwutygodniowego wyjazdu stażowego do Madrytu w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 048, Zadanie 13 – Wsparcie umiędzynarodowienia badań naukowych prowadzonych w Szkole Doktorskiej UAM; nr wniosku: 048/13/UAM/0017.
- ✓ **2022** Otrzymanie dofinansowania wyjazdu na konferencję naukową 8th EuChemS Chemistry Congress, Lizbona, Portugalia w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 71, Zadanie 06 – Wsparcie udziału naukowców i doktorantów w prestiżowych konferencjach naukowych; nr wniosku 071/06/POB3/0009.
- ✓ **2023** Otrzymanie dofinansowania wyjazdu na konferencję naukową 14th Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Paryż, Francja w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*. Konkurs 93, Zadanie 06 – Wsparcie udziału naukowców i doktorantów w prestiżowych konferencjach naukowych; nr wniosku 093/06/POB3/0008.
- ✓ **2023** Otrzymanie dofinansowania wyjazdu na konferencję naukową 10th European Silicon Days, Montpellier, Francja w ramach projektu „UNIWERSYTET JUTRA II – zintegrowany program rozwoju Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu”, nr POWR.03.05.00-00-Z303/18.

G. Aktywność pozanaukowa

- ✓ **2014 – 2019** Członek Naukowego Koła Chemików NKCh UAM Poznań
 - Udział w organizacji konferencji:
 - XVI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 26-29.03.2015, Jezioro, Polska;

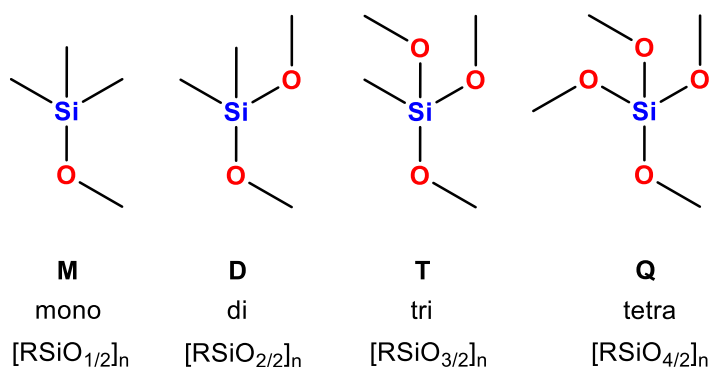


- XVII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 23-25.10.2015, Jeziory, Polska;
- XLIV Ogólnopolska Szkoła Chemii „Poznaj Naszą Chemię!” Wiosna’16, 30.04-04.05.2016, Koszuty, Polska; Współorganizator;
- XVIII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 21-23.10.2016, Jeziory, Polska;
- XIX Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Jeziorach, 24-26.10.2017, Jeziory, Polska.
- Organizacja oraz aktywny udział w pokazach chemicznych i warsztatach dla dzieci i młodzieży.
- Organizacja pokazów chemicznych w ramach Festiwalu Nauki i Sztuki.
- Organizacja pokazów chemicznych w ramach Nocy Naukowców.
- ✓ **2014 – 2019** Członek Stowarzyszenia ESN UAM Poznań.
 - **2015 – 2016** Członek Zarządu ds. finansowych ESN UAM Poznań.
 - **2016** Członek Komitetu Organizacyjnego ds. finansowych zjazdu szkoleniowego GreatUpgrade.
 - **2016 – 2018** Członek Komisji Rewizyjnej.
 - **2017** Członek Komitetu Organizacyjnego Erasmus Date Auction Poznań.

Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską

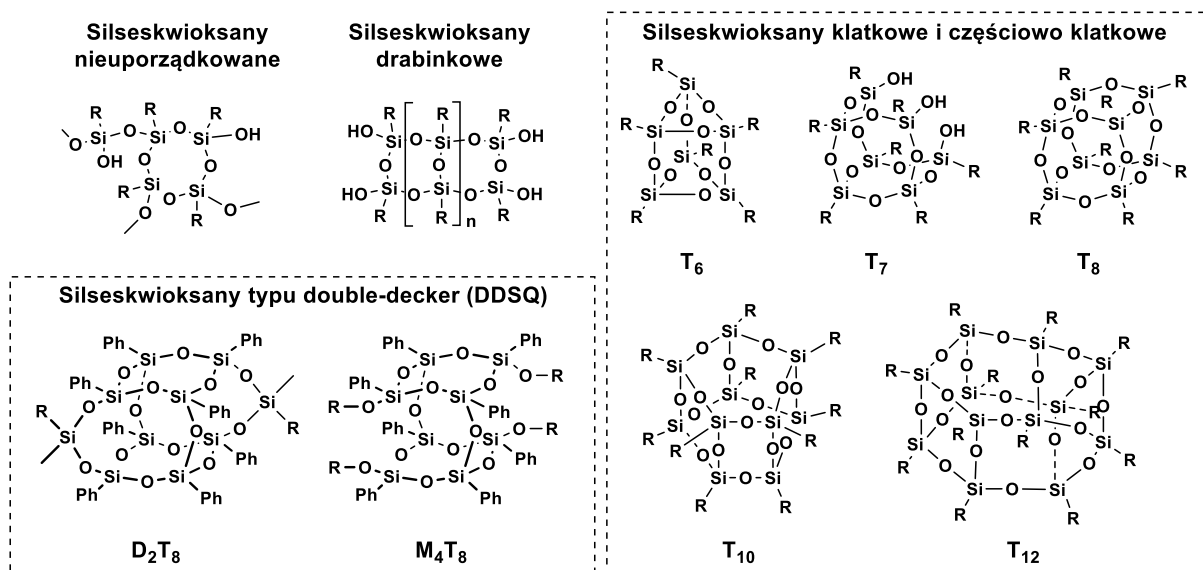
1. Wstęp

Chemia metaloorganiczna, jako interdyscyplinarna gałąź chemii łącząca aspekty chemii organicznej i nieorganicznej, jest jedną z najbardziej rozwijanych dziedzin, ze szczególnym uwzględnieniem chemii krzemooorganicznej. Związane jest to nie tylko z aspektami badań podstawowych, ale także a może przede wszystkim ich aplikacyjności, biorąc pod uwagę szczególnie kwestie chemii materiałów, katalizy czy medycyny. W tym miejscu należy wskazać na zagadnienia nazewnictwa związków krzemooorganicznych, które oprócz nomenklatury zgodnej z IUPAC, często przyjmuje uławną terminologię zaproponowaną przez *the General Electric* (GE). Opiera się ona na rzędowości atomów krzemu, tj. ilości połączeń atomów tlenu z jednym atomem krzemu w strukturze. W ten sposób wyróżniamy cztery podstawowe jednostki budulcowe związków krzemooorganicznych, które zostały przedstawione na Schemacie 1.¹



Schemat 1. Schematyczne przedstawienie zróżnicowanej rzędowości atomów krzemu.

Chemia związków krzemooorganicznych obejmuje szerokie spektrum układów różniących się swoją strukturą. Wyróżniamy układy o mniejszej masie cząsteczkowej, tj. silany, siloksany, silanole, silazany, cyklosiloksany, jak i o znacznie wyższej, m.in. polisiloksany, czy silseskwioksany (SQ). Te ostatnie należą do układów hybrydowych charakteryzujących się obecnością w strukturze nieorganicznego rdzenia Si-O-Si oraz organicznych podstawników, przyłączonych do każdego atomu krzemu. Opisywane są ogólnym wzorem $[RSiO_{3/2}]_n$, gdzie R może być wodorem lub funkcjonalizowaną grupą alkilową, czy aryłową. Ich skomplikowana nazwa jest związana z budową cząsteczki i można podzielić ją na 3 człony: *sil* – oznacza krzem, *sesqui* – półtora i informuje, że na każdy atom krzemu przypada 1,5 atomu tlenu oraz *ane* – oznacza, że każdy atom krzemu jest połączony z atomem wodoru lub grupą węglowodorową. Układy te, ze względu na swój hybrydowy charakter – połączenia komponentów organicznych i nieorganicznych, wyróżniają się dwoistą naturą, która umożliwia tworzenie nowych, multifunkcyjnych materiałów o ciekawych właściwościach i szerokim spektrum zastosowań. Ze względu na różne możliwości konfiguracji przestrzennej połączeń atomów krzemu, tlenu oraz podstawników wyróżnia się kilka rodzajów silseskwioksanów, m.in. silseskwioksany o budowie nieuporządkowanej, tzw. żywice silseskwioksanowe, drabinkowej czy klatkowej, w której wyróżnić można układy całkowicie i nie w pełni skondensowane (Schemat 2).¹

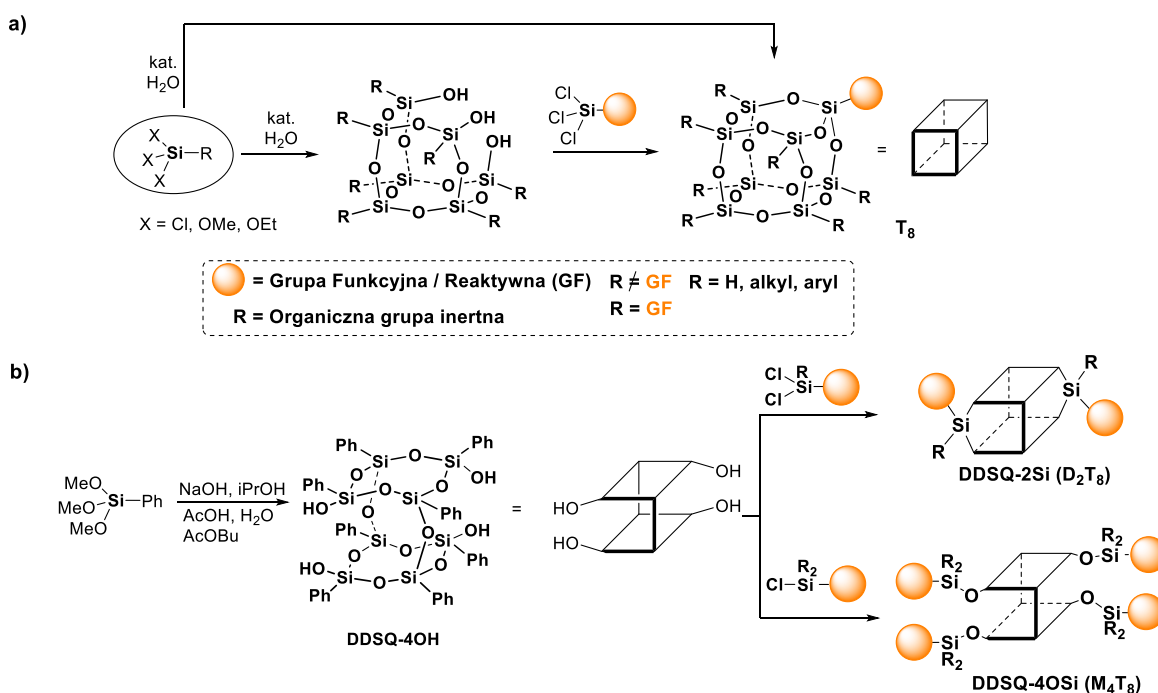


Schemat 2. Rodzaje struktur silseskwioxanów.

Jedną z najbardziej popularnych grup silseskwioxanów są układy klatkowe, ze względu na ich stosunkowo łatwą syntezę i następczą modyfikację, jak również ich właściwości. W literaturze znane są silseskwioxany o różnej wielkości klatki od układu typu T₄ do nawet T₁₈ (Schemat 2).²⁻⁶ Jednak nadal zdecydowanie przeważająca liczba przykładów literaturowych dotyczy wykorzystania kostki typu T₈, która przyjmuje formę sześcienną. W narożach tej struktury znajdują się atomy krzemu (połączone mostkami tlenowymi), do których przyłączone są podstawniki reaktywne lub inertne. Ze względu na różny charakter podstawników, wyróżnia się silseskwioxany typu T₈ z jedną lub ośmioma grupami reaktywnymi.³ Obecność w szkielecie tych układów sztywnego, symetrycznego rdzenia połączeń Si-O-Si nadaje tym związkom specyficzne cechy, m.in. wysoką stabilność termiczną. Pozostałe, interesujące właściwości fizyko-chemiczne tych układów, jaki i ich potencjalne zastosowanie jest determinowane przez ilość, a także rodzaj obecnych w strukturze organicznych podstawników.⁷⁻⁹

Inną ciekawą grupą klatkowych silseskwioxanów, znanych od ponad dwóch dekad są silseskwioxany typu double-decker (DDSQ). Charakteryzują się obecnością dwóch pierścieni cyklotetrasiloksanowych ułożonych jeden na drugim i połączonych dwoma mostkami tlenowymi. Dodatkowo, do każdego atomu krzemu przyłączona jest grupa fenylova.^{10,11} W ramach tej grupy silseskwioxanów, wyróżnia się dwa typy układów, tj. difunkcyjny o zamkniętej strukturze (D₂T₈) oraz tetrafunkcyjny o budowie otwartej (M₄T₈) (Schemat 2).¹²⁻¹⁴ W literaturze naukowej z ostatnich lat coraz częściej pojawiają się doniesienia o otrzymaniu układu zamkniętego typu D₂T₈ z dwiema, ale i z czterema grupami reaktywnymi.¹⁵ Związki tego typu są syntezowane ze względów poznawczych i porównawczych w odniesieniu do kubicznych analogów. Jednocześnie ich własności fizykochemiczne i obecność dwóch lub czterech grup reaktywnych predestynuje je do wykorzystania jako bloków budulcowych układów makromolekularnych w postaci liniowej, ale i usieciowanej.^{12,16,17} Można znaleźć także przykłady silseskwioxanów typu double-decker, które mogą posiadać zakotwiczone jednostki o właściwościach koordynujących metale, wykazujących ciekawe własności fizykochemiczne.^{12,18,19} Pomimo ciągłego zainteresowania układami DDSQ to liczba doniesień literaturowych dotycząca tej tematyki jest znacząco mniejsza w porównaniu z opisującymi kubiczne silseskwioxany typu T₈.^{1,12,20}

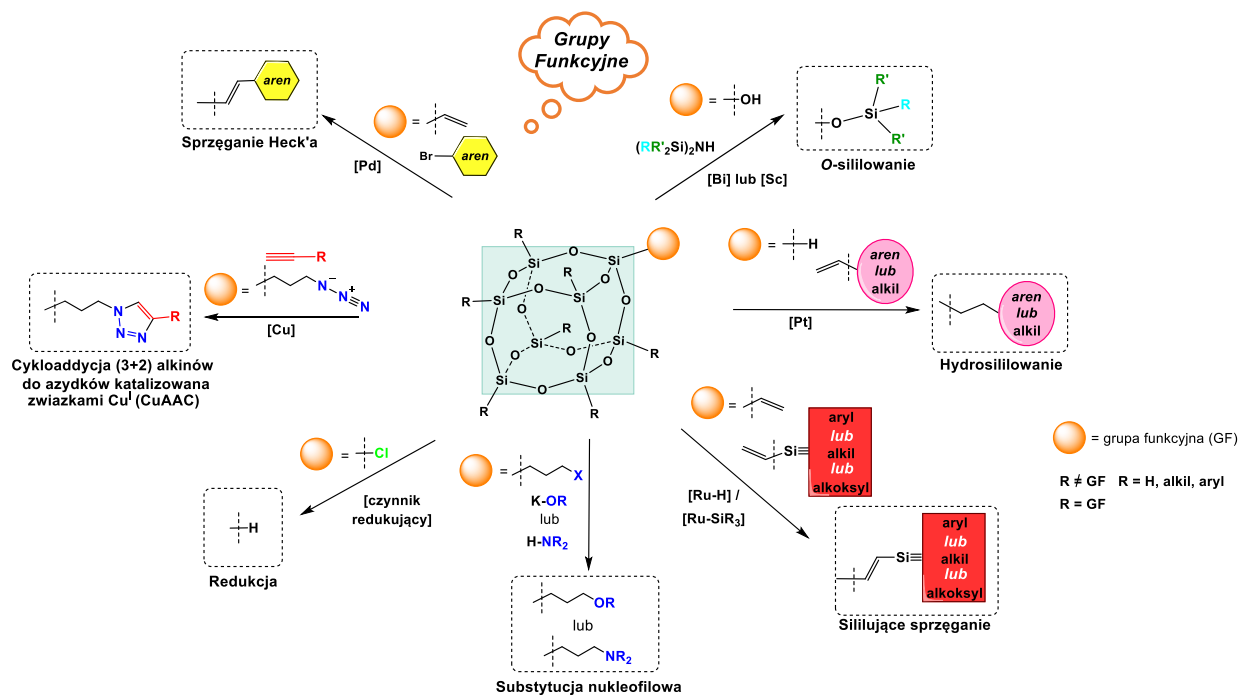
Kluczowa procedura syntezy silseskwioksanów opiera się na dwóch procesach: hydrolizie i kondensacji. W przypadku całkowicie skondensowanych kostek typu T_8 lub ich niecałkowicie skondensowanych form (trissilanolu) reakcja zachodzi pomiędzy trójorganofunkcyjnymi silanami $RSiX_3$, gdzie R to organiczny podstawnik, a X to np. grupa metoksylova, etoksylova lub atom chloru.³ Z kolei rdzeń DDSQ otrzymuje się w wyniku hydrolitycznej kondensacji trimetoksyfenylosilanu w obecności wodorotlenku sodu w 2-propanolu. Następnie sól sodowa (DDSQ-4ONa) pod wpływem kwasu octowego i wody przekształcana jest w formę tetrasilanolu (DDSQ-4OH). Jak wspomniano wcześniej wyróżniamy dwa rodzaje silseskwioksanów typu double-decker – difunkcyjny oraz tetrafunkcyjny DDSQ, które otrzymuje się w wyniku reakcji kondensacji tetrasilanolu DDSQ z odpowiednio dichloro- i monochlorosilanem (Schemat 3).¹²



Schemat 3. Synteza silseskwioksanów: a) klatkowego i częściowo klatkowego typu T_7 i T_8 ; b) typu double-decker.

Jedną z istotnych cech silseskwioksanów, zawiązaną z obecnością prostych grup funkcyjnych jest łatwość ich dalszej modyfikacji.^{20,21} W literaturze często pojawia się określenie o tzw. „ang. *tunable functional groups*”, oznaczające w tłumaczeniu dosłownym „dostrajalne grupy funkcyjne”, wskazujące na łatwość ich modyfikacji.^{20,21} Oznacza to, że w zależności od typu grupy funkcyjnej obecnej w strukturze kostki wykorzystuje się odpowiednie dobrane procesy chemiczne do jej przekształcenia, które można podzielić, na reakcje stechiometryczne oraz katalityczne (Schemat 4). Do pierwszej grupy zaliczane są, m.in. kondensacja, hydroliza, substytucja nukleofilowa, redukcja czy reakcja Grignarda.^{20,22–24} Grupy funkcyjne, które można modyfikować z wykorzystaniem tych reakcji to, m.in. $-Si-OH$, $-Si-Cl$, $-Si-alkil-X$ ($X = Cl, Br, I$). Z punktu widzenia wydajności i selektywności procesów chemicznych, a także czasu ich trwania, zdecydowanie przeważa możliwość stosowania procesów katalitycznych. W tym punkcie można wyróżnić silseskwioksany posiadające w swojej strukturze grupy funkcyjne takie jak: $-Si-H$, $-Si-HC=CH_2$, $-Si-C\equiv CH$, $-Si-OH$, $-Si-alkil-N_3$, które mogą być modyfikowane w wyniku reakcji hydrosililowania, O -sililowania, metatezy krzyżowej, sililującego

sprzęgania, sprzęgania Hecka lub Sonogashiry, jak również reakcji typu click, tj. cykloaddycja (3+2) alkinów do azydów katalizowana związkami Cu^I (CuAAC) (Huisgena), addycja eno-tiolowa.^{8,12,33-36,25-32}



Schemat 4. Przykładowe procedury modyfikacji silseskwioxanów.

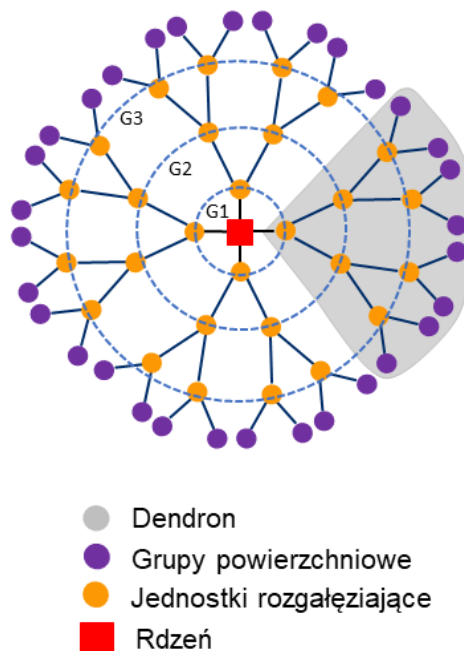
Mnogosc procesów jakimi można funkcjonalizować grupy reaktywne obecne w strukturach silseskwioxanowych pozwala na wprowadzenie nowego typu funkcjonalów o większym skomplikowaniu budowy, które nadają im interesujące właściwości fizyko-chemiczne, wpływając tym samym na zwiększenie ich potencjału aplikacyjnego. Co więcej, często te poprawione właściwości fizyko-chemiczne są rezultatem synergicznego działania obecnej w strukturze grupy organicznej z nieorganicznym szkieletem kostki. Silseskwioxany typu T_8 ze względu na fakt, że zostały opisane najwcześniej, to są najbardziej zbadane i znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach chemii czy medycyny. Wykorzystuje się je w nanomateriałach jako nanonapełniacze czy modyfikatory matryc polimerowych, ponieważ polepszają ich właściwości, np. mechaniczne, termiczne, czy optyczne.^{7,37-39} Związki te służą także do otrzymania materiałów porowatych, badanych w kierunku detekcji jonów, adsorbowania barwników czy metali ciężkich.⁴⁰⁻⁴⁹ Biokompatybilność funkcjonalizowanych silseskwioxanów, a także ich brak toksyczności wykorzystano w otrzymywaniu materiałów o przeznaczeniu medycznym, tj. komponenty dentystyczne, układy transportujące leki i geny czy w inżynierii tkankowej.⁵⁰⁻⁵³ Odpowiedni dobór organicznych podstawników zakotwiczonych na nieorganicznych klatkach wpływa na ich interesujące właściwości fluorescencyjne i elektrochemiczne, co zostało wykorzystane w urządzeniach optycznych oraz sensorach.⁵⁴⁻⁵⁹ Omawiana szeroka grupa związków krzemooorganicznych znalazła również zastosowanie jako komponenty katalizatorów, baterii, jak również w przemyśle tekstylnym i kosmetycznym.^{23,36,60-62} Jednak nie tylko silseskwioxany typu T_8 znalazły szerokie spektrum zastosowań. W literaturze pojawiają się doniesienia o wykorzystaniu silseskwioxanów typu double-decker, m.in. jako modyfikatorów matryc polimerowych.^{12,63} Właściwości takie jak wysoka stabilność termiczna decydują

o tym, że DDSQ jest stosowany do modyfikacji polimerów, żywic epoksydowych, otrzymywania struktur porowatych lub jako komonomery z wybranymi merami organicznymi.^{17,31,64-66} Dobre właściwości optyczne i rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych pozwala na wykorzystanie tych związków do produkcji urządzeń fotoprzewodnikowych, mikroelektronicznych czy w diodach OLED.^{12,25} Ponadto, DDSQ mogą charakteryzować się właściwościami powłokotwórczymi, co umożliwiło utworzenie filmów typu Langmuir-Bodgett'a.^{67,68} W literaturze można również znaleźć doniesienia o potencjalnym zastosowaniu DDSQ w ogniwach paliwowych ze względu na przewodnictwo protonów zarówno w stanie suchym, jak i wilgotnym.⁶⁹ Dodatkowo, w ostatnim czasie pojawiła się praca dotycząca otrzymania hybrydowego kompozytu, opartego o alkohol poliwinylowy (PVA) modyfikowany silseskwioxanem typu double-decker (DDSQ-PVA), który posłużył jako podłoże do wzrostu ludzkich komórek fibroblastów, co świadczy o zainteresowaniu tą grupą materiałów również w kierunku potencjalnej aplikacji medycznej.⁷⁰

Dendrymery, to ciekawa grupa układów o budowie makromolekularnej, które nieustająco pozostają w kręgu zainteresowań chemików i są intensywnie badane, o czym świadczą pojawiające się liczne doniesienia naukowe. Układy te charakteryzują się dobrze zdefiniowaną, ale rozbudowaną, trójwymiarową, sferyczną strukturą.⁷¹ Pierwsze informacje na temat rozbudowanych molekuł podobnych do ośmiornicy zostały przedstawione w 1974 roku przez Vögtle i współpracowników.⁷² Określenie „cząsteczki kaskadowe” pojawiło się w kolejnych 4 latach. Ale dopiero w 1985 roku grupa prof. Tomalia po raz pierwszy użyła do ich nazwy terminu dendrymer.⁷³ Słowo to wywodzi się z j. greckiego i można podzielić je na dwa człony, *dendron* – drzewo oraz *meros* – jednostka.

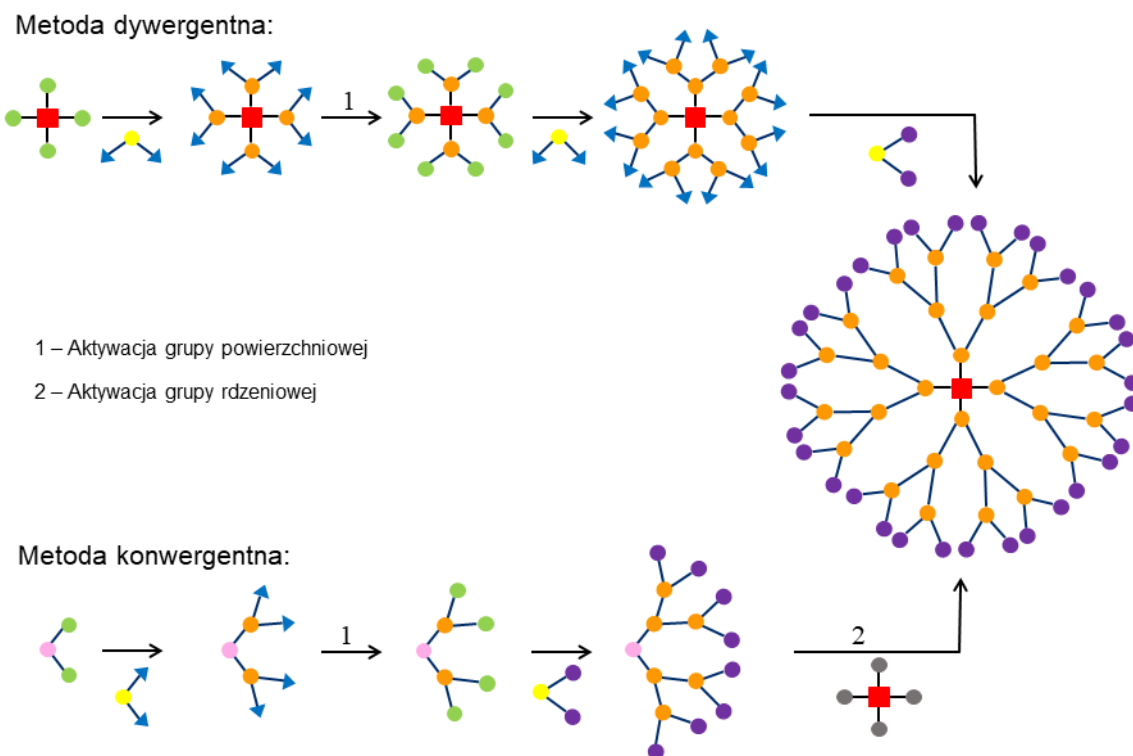
Dendrymery zbudowane są z wielofunkcyjnego rdzenia (Schemat 5 czerwony kwadrat), od którego odchodzą rozbudowane gałęzie, tzw. ramiona (dendrony) (Schemat 5 szary obszar), zakończone grupami funkcyjnymi (Schemat 5 fioletowe koła). Natomiast, pomiędzy ramionami znajdują się wolne przestrzenie, w których, jak donosi literatura, mogą być zaabsorbowane mniejsze cząsteczki, np. jony metali (Cu^{2+} , Cd^{2+}).⁷⁴ Dodatkowo, charakterystycznym pojęciem związanym z dendrymerami jest tzw. generacja, która informuje o stopniu rozbudowania danej cząsteczki.^{71,75} Na Schemacie 5 zaznaczono niebieskimi okręgami warstwy wokół rdzenia, stopnie rozgałęzienia i odpowiadające im numery generacji.

Metodologia syntez układów dendrytycznych jest związana z dwoma rozwiązaniami, określanymi jako metody: dywergentna oraz konwergentna (Schemat 6).⁷⁵ Ścieżka dywergentna polega na nabudowywaniu krok po kroku molekularnych monomerów na już istniejącym rdzeniu, przy jednoczesnym wzroście generacji. Zaletami tej procedury jest otrzymanie dendrymeru o wysokiej



Schemat 5. Schematyczne przedstawienie struktury budowy dendrymeru.

masie molekularnej oraz stopniu polimeryzacji. Wadami takiego podejścia jest kwestia niecałkowitej funkcjonalizacji dendrymeru ze względu na dużą zawadę steryczną czy możliwość towarzyszących reakcji ubocznych. Problematicznym aspektem jest wtedy etap oczyszczania dendrymerów od produktów ubocznych, które ze względu na podobieństwo strukturalne, często charakteryzują się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi. Metoda konwergentna związana jest z indywidualną syntezą rozbudowanego dendronu, tj. ramienia, który w ostatecznym etapie jest przyłączany do multifunkcyjnego rdzenia. Ta metoda ma swoich zwolenników ze względu na fakt, że do uzyskania finalnego dendrymeru wykorzystuje mniej etapów syntetycznych w porównaniu z podejściem dywergentnym, co może prowadzić do większej kontroli procesu. Dodatkowo, jest to metoda, która umożliwia otrzymanie dendrymerów asymetrycznych, ponieważ na ostatecznym etapie łączenia ramion z wielofunkcyjnym rdzeniem, można przyłączyć strukturalnie różne segmenty dendronów.⁷⁶



Schemat 6. Metody otrzymania układów dendrytycznych.

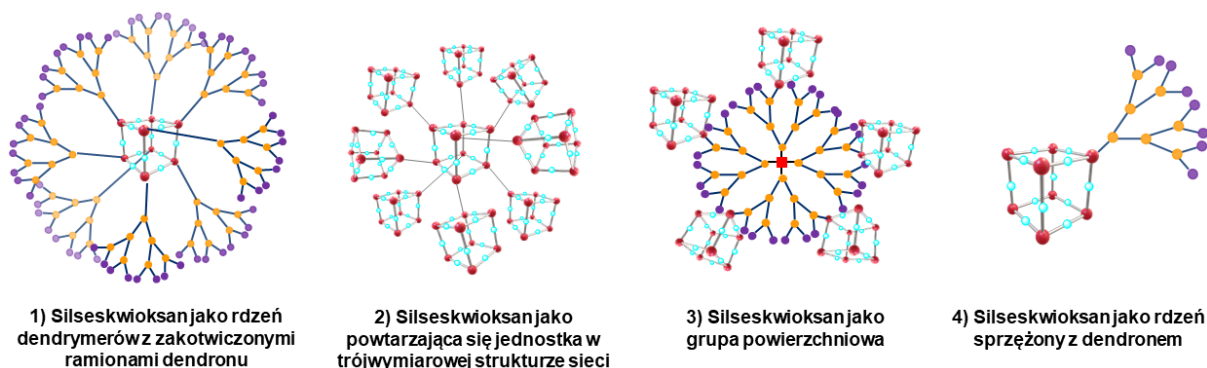
Właściwości fizykochemiczne dendrymerów są zależne od budowy samego rdzenia, jak i grup terminalnych, funkcyjnych. Do najbardziej popularnych rodzajów dendrymerów ze względu na rdzeń wyróżnia się, m.in. poli(amidoaminy) (PAMAM),⁷⁷ poli(propyleno iminy) (PPI),⁷⁸ peptydy,⁷⁹ glikodendrymery⁸⁰ czy karbosilany, kabrosiloksany.⁸¹ Natomiast najczęściej spotykanymi jednostkami rozgałęziającymi i grupami powierzchniowymi są proste grupy, które można modyfikować różnymi metodami, np. grupy karboksylowe (-COOH), hydroksylowe (-OH) czy aminowe (-NH₂). Rodzaj dendrymerów, jak i grup funkcyjnych implikuje typ reakcji jaki zostanie zastosowany do otrzymania tych układów. Dodatkowo, istotnym aspektem planowania syntezy jest oprócz doboru, także połączenie odpowiednich typów reakcji, w celu efektywnej modyfikacji i rozbudowania cząsteczki. Do syntezy dendrymerów wykorzystuje się dobrze znane reakcje organiczne, jak i te nowe, które mają na celu efektywne zablokowanie i odblokowanie grup funkcyjnych. Można wyróżnić,

m.in.: substytucję nukleofilową, addycję Michaela, hydrosililowanie, reakcje typu click (addycja eno-tiolenowa czy alkinowo-azydkowa reakcja Huisgena katalizowana jonami Cu(I)).^{71,76,82–84} Ponadto są przykłady aplikacji innych metod, np., enzymatycznych (synteza monopodstawionego poli(ϵ -kaprolaktonu) katalizowana lipazą), czy niekowalencyjne takie jak samoorganizacja dendrymerów.⁸⁵

Ze względu na zdefiniowaną, trójwymiarową strukturę, dużą ilość funkcyjnych grup powierzchniowych oraz nano-rozmiary, dendrymery znalazły liczne kierunki zastosowań.⁸⁶ Przykładem może być medycyna. Ze względu na architekturę tych związków, możliwe jest zamknięcie bioaktywnych molekuł leków w przestrzeniach pomiędzy dendronami, które mogą być wrażliwe np. na zmiany pH środowiska w jakim się znajdują, umożliwiając ich uwolnienie. Cząsteczki bioaktywne mogą być także zakotwiczone na powierzchni dendrymeru poprzez wiązania kowalencyjne lub oddziaływania elektrostatyczne.^{71,87–90} W literaturze naukowej można znaleźć przykłady wykorzystania układów dendrytycznych w terapii genowej, przeciwnowotworowej, czy jako kontrasty w obrazowaniu medycznym.^{91–93} Właściwości absorbujące i akumulujące dendrymerów zostały wykorzystane w ich użyciu do oczyszczania ścieków z jonów metali ciężkich.^{94,95} Dendrymery stosowane są również jako katalizatory procesów takich jak acylowanie Friedela-Craftsa czy reakcji Suzuki.^{96,97}

Interesującym faktem są doniesienia literaturowe przedstawiające połączenie tych dwóch grup związków, tj. silseskwioksanów i dendrymerów. Okazuje się, że umiejscowienie silseskwioksanu w strukturach dendrytycznych może być strukturalnie różne, a przykłady literaturowe można podzielić na 4 kategorie (Schemat 7):

- 1) silseskwioksan jako rdzeń dendrymerów z zakotwiczonymi ramionami dendronu;
- 2) silseskwioksan jako powtarzająca się jednostka w trójwymiarowej strukturze sieci;
- 3) silseskwioksan jako grupa powierzchniowa;
- 4) silseskwioksan jako rdzeń sprzężony z dendronem.⁹⁸



Schemat 7. Rodzaje silseskwioksanowych układów dendrytycznych.

W **grupie 1** wykorzystywany jest oktafunkcyjny silseskwioksan typu T₈, posiadający przy samym rdzeniu klatki osiem grup reaktywnych, stanowiących jednostki rozgałęziające, które umożliwiają szybką rozbudowę rozgałęzień, przy równoczesnej małej ilości kroków syntetycznych. Dodatkowo, trójwymiarowy, sześcienny rdzeń pozwala molekułom na przyjmowanie symetrycznego, sferycznego kształtu. Jest to istotną zaletą tych układów, ze względu na fakt ograniczenia możliwości pojawienia się defektów w strukturze, czy niepełnej funkcjonalizacji grup powierzchniowych spowodowanych zawadą steryczną – stłoczeniem grup powierzchniowych. Układy te ze względu na swoje właściwości,

m.in. zdefiniowane nanorozmiary czy biokompatybilność znalazły zastosowanie w medycynie jako transportery leków, genów, czy jako substancje będące kontrastem do wykonania rezonansu magnetycznego.⁹⁸⁻¹⁰⁰ Silseskwioksanowe dendrymery zostały wykorzystane jako katalizatory takich procesów jak hydroformylacji, hydrokarbonylacji czy epoksydowania olefin.¹⁰¹⁻¹⁰⁵

Dendrymery z powtarzającą się jednostką silseskwioksanu – **grupa 2** – stanowiących strukturę sieci trójwymiarowej charakteryzuje się większą zawartością struktur klatkowych w materiale, co powoduje znaczącą poprawę właściwości termicznych i mechanicznych tych układów (Schemat 7).⁹⁸ Również w tym przypadku silseskwioksanem wykorzystanym do tworzenia tego typu architektur jest oktafunkcyjny silseskwioksan typu T₈. Grupa prof. Wu otrzymała silseskwioksanowe dendrymery o generacji G1 i G2 z obecnymi 9 i 65 jednostkami klatkowymi posiadającymi finalnie 56 i 392 reaktywne, winylowe grupy powierzchniowe. Dendrymery te uzyskano w odpowiednio jednym i trzech etapach syntetycznych.¹⁰⁶ Uzyskanie tak dużej ilości grup terminalnych mogło zostać zrealizowane ze względu na multifunkcyjność silseskwioksanu. Inną stosowaną nazwą tych układów usieciowanych jest trójwymiarowy hiperrozgałęziony polimer.

Grupa 3 obejmuje układy, w których silseskwioksan pełni funkcję grupy powierzchniowej (Schemat 7) i pojawia się możliwość jego bezpośredniego oddziaływania z otaczającym go środowiskiem. Z tego też względu, właściwości tych układów są w dużej mierze zbliżone do wyjściowych silseskwioksanów, co daje także możliwość uzyskania kontroli nad parametrami mechanicznymi i termicznymi tego typu dendrymerów poprzez regulowanie zawartości ilości klatek w strukturze.⁹⁸ Przykładem tego typu badań są doniesienia, m.in. grupy prof. Dvornic, która jako pierwsza przedstawiła syntezę dendrymeru poli(amidoaminowego) (PAMAM) z monofunkcyjnym silseskwioksanem typu T₈ jako grupą powierzchniową.¹⁰⁷ Udowodniono tezę, że większa zawartość jednostek SQ wpływa na zmianę rozpuszczalności dendrymerów, przypominając bardziej właściwości samego silseskwioksanu, tj. większa rozpuszczalność w chloroformie, toluenie i tetrahydrofuranie. Dodatkowo, zaobserwowano fakt możliwości określenia temperatury topnienia w tych dendrymerach, której na ogół nie można wyznaczyć. Może to świadczyć o tworzeniu się wewnątrz- lub międzycząsteczkowych domen krystalicznych, ulegających uporządkowaniu, ze względu na obecność jednostek silseskwioksanowych.

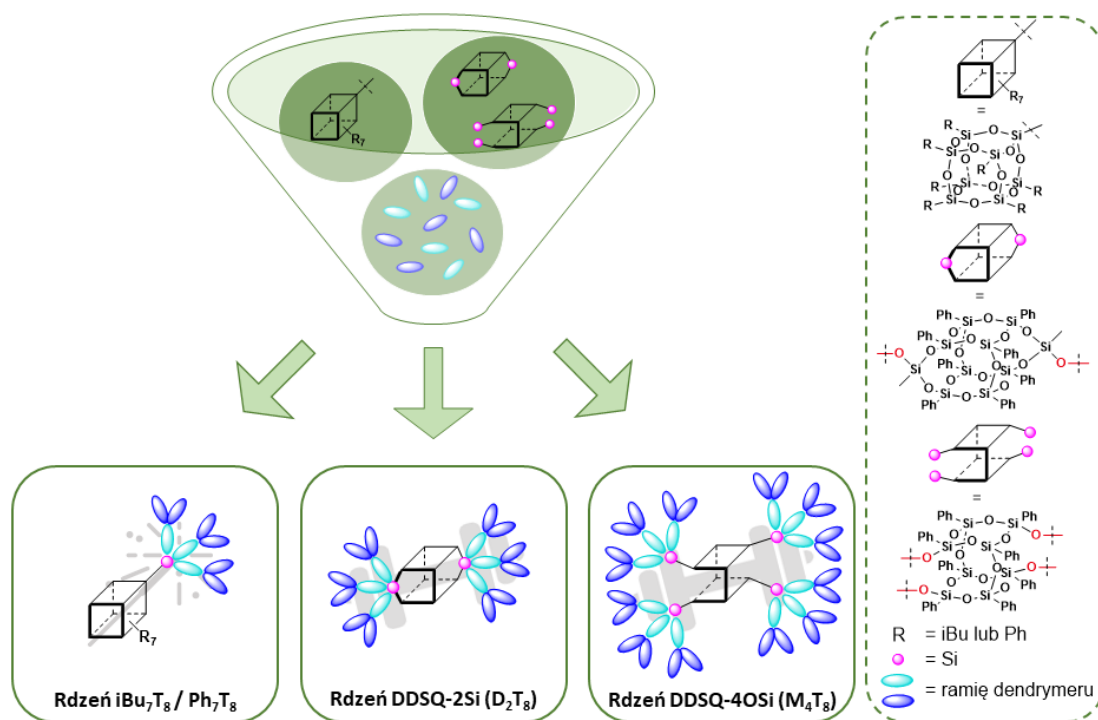
Grupa 4 dendrymerów silseskwioksanowych związana jest z użyciem silseskwioksanów jako rdzenia sprzężonego z dendronem (Schemat 7). W tym przypadku istotna jest zdefiniowana struktura makrocząsteczkowa układu i duża elastyczność/„dostrajalność” (ang. “*tunable*”) pod względem rozmiarów i funkcjonalności (wielkość i typ grup reaktywnych). To są także właściwości istotne dla otrzymania struktur samoorganizujących się w roztworze lub w masie.⁹⁸ W tym celu wykorzystuje się monofunkcyjny silseskwioksan typu T₈, który znajduje się z jednej strony cząsteczki, a rozbudowany podstawnik organiczny – dendron z drugiej jej strony. Prof. Naka wraz ze swoją grupą przedstawili syntezę dendronów silseskwioksanowych zakończonych ugrupowaniem akrylanu metylu lub estru *t*-butylu z aminopropyloheptaizobutylosileskwioksanem.¹⁰⁸ Otrzymali w ten sposób serię dendronów zakończonych grupami hydroksylowymi i karboksylowymi o różnych generacjach. Wykazali, że związki charakteryzują się amfifilowością, tj. właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi, przyjmując kształt stożka i mając tendencję do tworzenia miceli. Średnica hydrodynamiczna tych miceli maleje wraz ze wzrostem generacji, np. w metanolu dla G2POSS-OH wynosiła 18 ± 10 nm, a dla G3POSS-OH 6 ± 4 nm. Dodatkowo, związki te na płytkach szklanych tworzą transparentne filmy (bezbarwne lub barwy białej), a układ G3POSS-COOH cechował się możliwością uformowania „wolnostojącej folii” (“*free-standing film*”) o wysokiej przezroczystości.



Zarówno chemia dendrymerów, jak i silseskwioxanów ulega nieustannemu rozwojowi, o czym świadczą liczne publikacje i patenty pojawiające się w obu tematykach każdego roku. Doniesień literaturowych dotyczących połączenia tych dwóch rodzin związków jest stosunkowo niewiele, szczególnie jeśli porównać to z ilością prac w poszczególnych grupach. Skupiają się one na wykorzystaniu jednego rodzaju silseskwioxanu typu T_8 w postaci formy mono- lub oktafunkcyjnej. Tym niemniej, układy dendrytyczne zbudowane z użyciem powyższych układów charakteryzują się ciekawymi właściwościami fizykochemicznymi, które umożliwiły znalezienie ich zastosowań, m.in. w medycynie, katalizie.⁹⁸ Mnogość struktur silseskwioxanowych, a w szczególności możliwość wykorzystania silseskwioxanu typu double-decker jako rdzenia układów dendrytycznych stało się motywacją do przeprowadzenia badań w przedstawionej dysertacji. Zrealizowane badania nad syntezą związków dendrytycznych na bazie silseskwioxanów, pozwoliły na poszerzenie wiedzy nie tylko w tematyce silseskwioxanów typu double-decker, ale także w obszarze dendrymerów otrzymanych z ich udziałem. Otrzymane w ramach realizacji przedstawionej rozprawy doktorskiej wyniki wpisują się w ambitne wyzwania chemii materiałów, które umożliwiają stworzenie rozbudowanej biblioteki związków o ciekawych właściwościach fizykochemicznych oraz zdefiniowaniu ich potencjału aplikacyjnego. Pomimo licznych doniesień literaturowych dotyczących syntezy układów hybrydowych i związanych z nimi kierunkami aplikacji, to perspektywy rozwoju dziedziny chemii łączącej tematy silseskwioxanów i dendrymerów są szerokie i nadal nie do końca poznane.

2. Cel pracy

Celem naukowym rozprawy doktorskiej pt., „Układy dendrytyczne na bazie funkcjonalizowanych silseskwioksanów – synteza i charakterystyka” było opracowanie selektywnych i efektywnych metod syntezy dendrymerów o różnej funkcjonalności, w których rdzenie byłyby zbudowane z klatek silseskwioksanowych oraz zbadanie ich właściwości fizykochemicznych (Schemat 8).



Schemat 8. Ogólny schemat przedstawiający cel pracy.

W ramach prowadzonych prac przeprowadzono kolejno etapy zaplanowania ścieżek syntezy wybranych grup dendrymerów:

- zawierających wybrane szkielety silseskwioksanów różniących się budową szkieletu Si-O-Si, tj. T₈ typu kubicznego oraz T₁₀ i T₁₂ typu double-decker,
- posiadających w swojej strukturze dedykowaną ilość centrów rozgałęzień,
- o określonym typie grup terminalnych,

co w rezultacie wpływa na funkcjonalność całego dendrymeru. Przeprowadzone badania opierały się na opracowaniu szlaków syntezy wybranych grup dendrymerów, które zawierają konkretną ilość rozgałęzień i terminalnych grup funkcyjnych. Reakcje wykorzystane w realizacji powyższego celu opierały się na procesach stechiometrycznych, tj. reakcji kondensacji ugrupowań silanolowych z odpowiednimi chlorosilanami, redukcji wiązań Si-Cl do Si-H oraz wybranych procesach katalitycznych, tj. hydrosililowanie olefin i O-sililowanie grup hydroksylowych. Badane reakcje, których warunki zoptymalizowano doprowadziły do selektywnego i wydajnego otrzymania szerokiej gamy produktów z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami. Dobór takich grup funkcyjnych (Si-H, Si-HC=CH₂, C-OH) był pokierowany ich łatwą dalszą modyfikacją, jak również kwestią raportów o ich wykorzystaniu w syntezie materiałów.^{8,12,17} Nowatorskim aspektem tych badań było zastosowywanie silseskwioksanu typu double-decker jako rdzenia dendrymerów, co jest pierwszym takim przykładem



w literaturze. Architektura szkieletu tej cząsteczki, zarówno dla di-, jak i dla tetrafunkcyjnej pochodnej, umożliwiła otrzymanie układów przypominających struktury hantlowe, w odróżnieniu od znanych z literatury związków oktapodstawionych o budowie kulistej.

Realizowane badania doprowadziły do opracowania metod syntezy wybranych grup dendrymerów o rdzeniach silseskwioxanowych różnej struktury, generacji oraz funkcjonalności, co zostało potwierdzone odpowiednimi technikami analitycznymi. Zweryfikowane zostały także wybrane właściwości fizykochemiczne tych układów, co całościowo umożliwiło stworzenie odpowiedniej biblioteki dendrymerów silseskwioxanowych. Synteza nowych, nieopublikowanych do tej pory związków tego typu dopełnia innowacyjnego charakteru przeprowadzonych prac.

3. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone badania zostały podzielone na 4 etapy, które odpowiadają poszczególnym tematom publikacji:

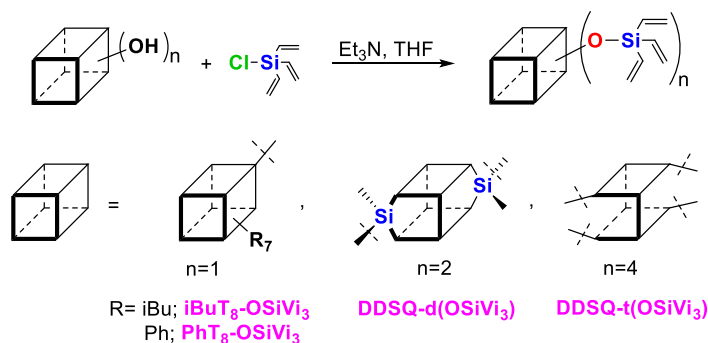
- 1) Synteza i charakterystyka winylo- i chlorometyleno-podstawionych dendrymerów silseskwioksanowych (**P1**).
- 2) Synteza i charakterystyka dendrymerów silseskwioksanowych opartych na karbosilanach (**P2**).
- 3) Synteza i charakterystyka ferrocenowych dendrymerów silseskwioksanowych (**P3**).
- 4) Synteza i charakterystyka poliolowych dendrymerów silseskwioksanowych (**P4**).

W niniejszym opisie badań zostały zastosowane symbole otrzymanych związków, które są tożsame z oznaczeniami znajdującymi się w odpowiednich publikacjach. Pozwoli to na sprawne przeglądanie i porównywanie przedstawionych wyników zarówno w rozprawie doktorskiej, jak i w publikacjach naukowych.

3.1 Synteza i charakterystyka winylo- i chlorometyleno-podstawionych dendrymerów silseskwioksanowych (**P1**).

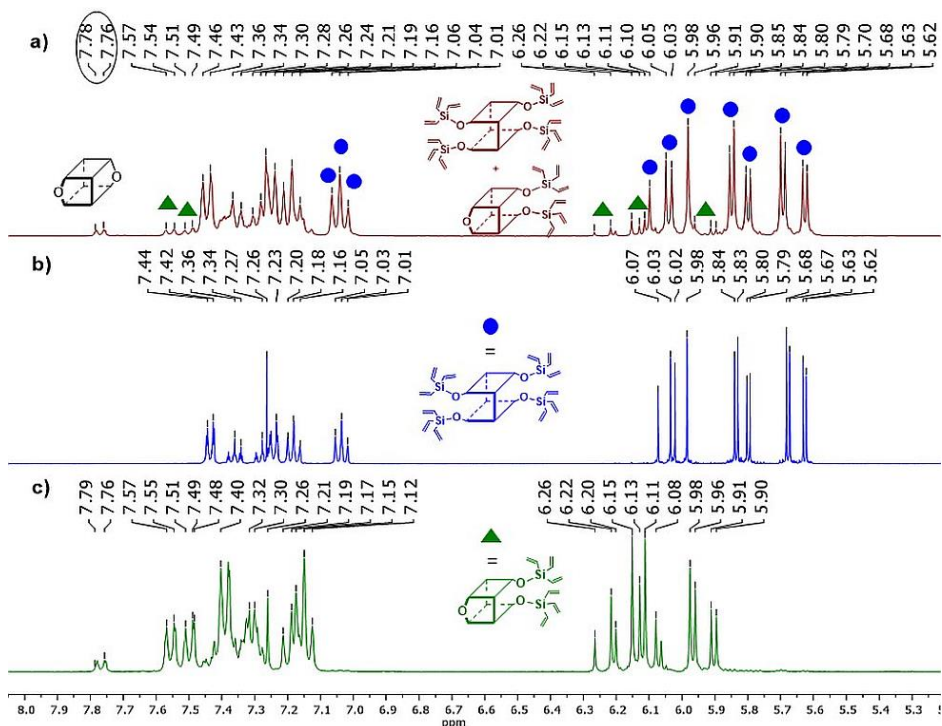
Badania realizowane w ramach niniejszej dysertacji rozpoczęto od syntezy układów dendrytycznych o trzech typach rdzeni silseskwioksanowych – monofunkcyjnego typu T_8 (pochodna izobutylowa i fenylova, $R = iBu, Ph$) oraz di- i tetrafunkcyjnego silseskwioksanu typu double-decker, z prostymi grupami reaktywnymi – winylowymi i chlorometylenowymi (**P1**). W zależności od rodzaju rdzenia układy posiadały od 3 do 12 grup funkcyjnych.

Pierwszym etapem prowadzonych badań było otrzymanie winylo-podstawionych układów dendrytycznych w wyniku reakcji kondensacji pomiędzy odpowiednim silanolem, a triwinylochlorosilanem (**CISi**) prowadzonej przez 24 godziny (Schemat 9). Jako zasady, która ma za zadanie wiązanie produktu ubocznego – chlorowodoru, zastosowano trietyloaminę (Et_3N). W celu otrzymania produktów o pełnej konwersji wiązań $Si-OH$ do $Si-Vi_3$ oraz wysokiej wydajności weryfikowano różną stechiometrię stosowanych reagentów. Dla związków posiadających rdzeń typu T_8 zastosowano następującą stechiometrię: $[RT_8-OH] : [CISi] : [Et_3N] = 1 : 1,5 : 2,5$ ($R = iBu, Ph$). Ilość użytego silanu, jak i aminy jest znacznie większa w porównaniu z informacjami dostępnymi literaturowo, w których synteza układów o tym samym rodzaju rdzenia prowadzona w analogicznej reakcji kondensacji z mniej rozbudowanymi silanami wymaga tylko 5% nadmiaru chlorosilanu.¹⁰⁹ Również w przypadku difunkcyjnego rdzenia DDSQ (**DDSQ-d(OSiVi₃)**) zaobserwowano konieczność użycia większego nadmiaru reagentów, tj. 1,3 równoważnika molowego triwinylochlorosilanu oraz 2,2 równoważnika molowego trietyloaminy.

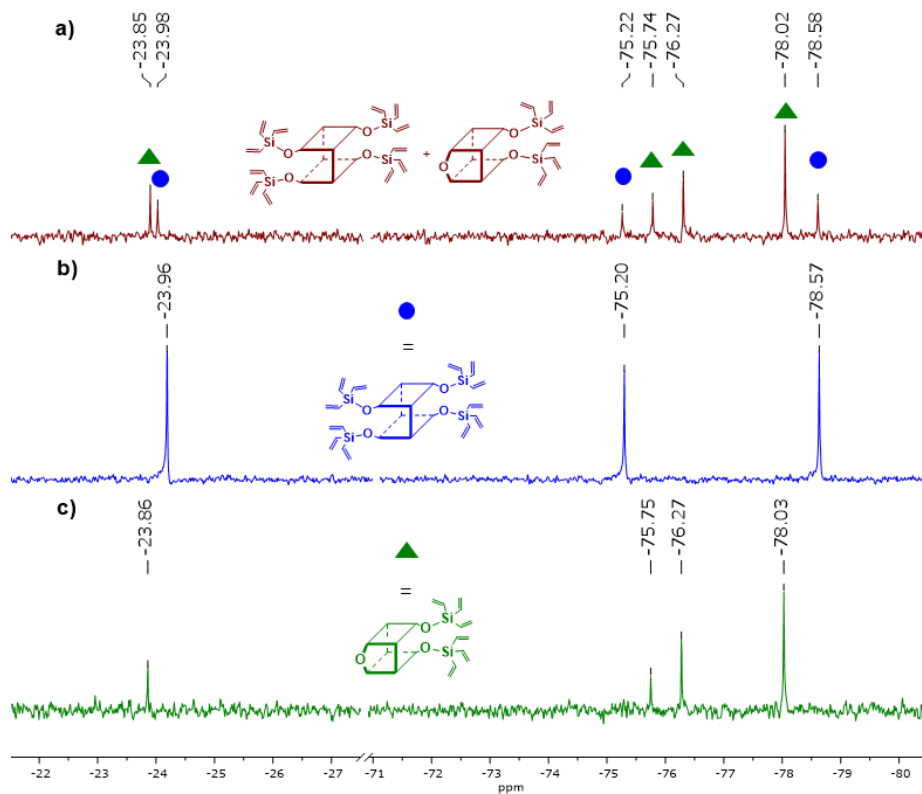


Schemat 9. Schemat syntezy winylo-podstawionych silseskwioksanowych układów dendrytycznych z wykorzystaniem reakcji kondensacji.

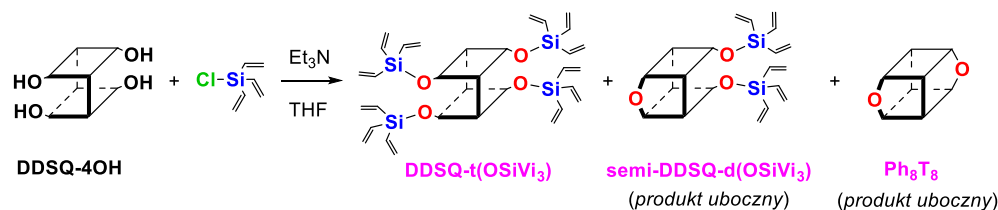
Interesującym i jednocześnie najbardziej problematycznym etapem tych prac były badania związane z otrzymaniem **DDSQ-t(OSiVi₃)**. Do tego celu zastosowano znaną z literatury stechiometrię reagentów, tj. **[DDSQ-4OH] : [ClSi] : [Et₃N] = 1 : 4,2 : 6**, która powinna prowadzić do selektywnej syntezy produktu tetrapodstawionego.²² Jednakże już na etapie analizy wyników badań spektroskopii ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej zaobserwowano zwielokrotnienie linii rezonansowych w zakresie winylowym (5,60 – 6,30 ppm) oraz na widmie ²⁹Si NMR, świadczące o obecności mieszaniny produktów (Schemat 10a, Schemat 11a). Jedną z metod oczyszczania układów silseskwioksanowych typu double-decker jest wytrącenie w acetonitrylu, który zastosowano do rozdziału i w tym przypadku. W rezultacie otrzymano małą ilość osadu, którą scharakteryzowano jako oktafenylosilseskwioksan (Ph₈T₈) (Schemat 12). Z otrzymanego dekantatu otrzymano kryształy, które zostały zanalizowane metodą XRD, potwierdzając otrzymanie nowego typu struktury, tj. kostki zamkniętej z jednej strony, oznaczonej jako **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**, która *de facto* była produktem ubocznym tej reakcji. Uzyskany z tego rozdziału kolejny dekantat pozwolił na otrzymanie nowych kryształów, których analiza XRD potwierdziła otrzymanie pożądanego produktu **DDSQ-t(OSiVi₃)**. Jest to jeden z nielicznych przykładów powstania układu typu DDSQ domkniętego z jednej strony, którego synteza jest zgodna z zaproponowanym mechanizmem opisanym w literaturze.²⁰ W celu weryfikacji wpływu nadmiaru chlorosilanu na selektywność i wydajność powstającego **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** przeprowadzono test, w którym zwiększono ilość winylochlorosilanu do 6 równoważników molowych na 1 mol **DDSQ-4OH**, stosując tą samą ilość aminy. Na podstawie analizy położenia linii rezonansowych grupy winylowej na widmie ¹H NMR oszacowano, że stosunek ilościowy otrzymanych produktów **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** : **DDSQ-t(OSiVi₃)** wynosi 1 : 5,6, a dla pierwotnej stechiometrii **[DDSQ-4OH] : [ClSi] = 1 : 4,2** ten stosunek wynosi 1 : 8,4. Wynika z tego, że większa ilość chlorosilanu nie wpłynęła korzystnie na zwiększenie ilości powstania pożądanego produktu **DDSQ-t(OSiVi₃)**. Może to wskazywać na fakt, że zarówno wpływ elektronowy i steryczny samego chlorosilanu ma wpływ na powstawanie odpowiednich produktów reakcji kondensacji, co jest zgodne z ostatnim doniesieniem literaturowym na ten temat.²⁰



Schemat 10. Wybrany zakres widm ^1H NMR: (a) mieszaniny poreakcyjnej $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$ oraz $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$, (b) $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$, (c) $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$.



Schemat 11. Widma ^{29}Si NMR a) mieszaniny poreakcyjnej $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$ oraz $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$, (b) $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$, (c) $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$.



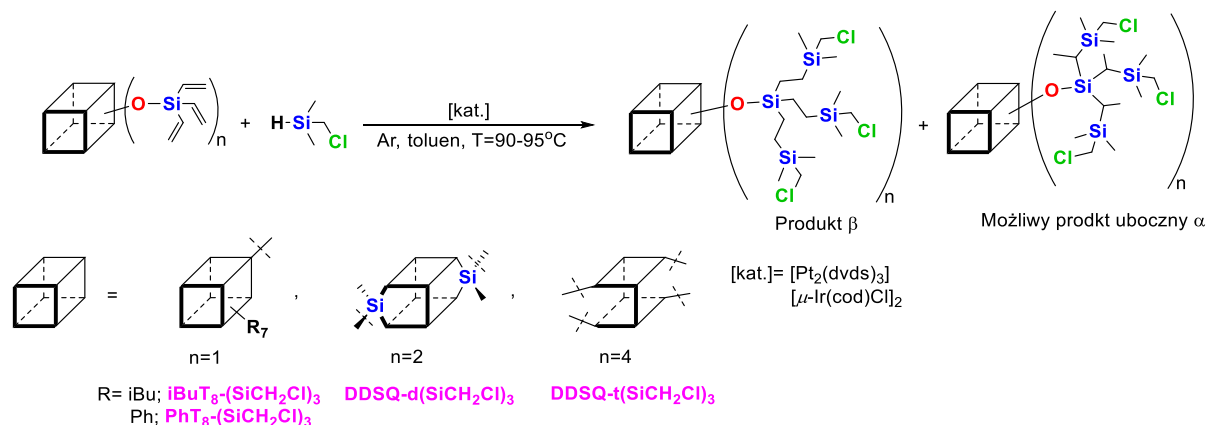
Schemat 12. Schemat syntezy **DDSQ-t(OSiVi₃)** z zastosowanie reakcji kondensacji.

Aby uzyskać oczekiwany produkt **DDSQ-t(OSiVi₃)** z jak największą efektywnością, zweryfikowano metody oczyszczania tego układu od produktów ubocznych. Zgodnie z literaturowymi doniesieniami badano wykorzystanie różnych rozpuszczalników do rozdzielenia produktów. W tym przypadku badano krystalizację w acetonitrylu, wytrącanie w różnych rozpuszczalnikach (MeCN, MeOH),^{22,110} a w rezultacie okazało się, że najlepsze rezultaty daje dwukrotne wytrącenie w metanolu. Na Schemacie 10 i 11 przedstawiono porównanie widm ¹H i ²⁹Si NMR mieszaniny poreakcyjnej (a) i obu wyizolowanych produktów (b, c), przedstawiające różnice w ilości linii rezonansowych i ich przesunięć ze względu na symetrię struktur obu produktów.

W tym przypadku może nasunąć się pytanie o uniwersalność opracowywanej metodyki syntez i izolacji związków chemicznych w badanych reakcjach. Jest to często procedura, która jest wręcz konieczna w syntezie związków organicznych czy metaloorganicznych, mając szczególnie na względzie kwestie ekonomii syntez. Na przykładzie badań realizowanych na tym etapie prac badawczych w przypadku silseskwioksanów, okazuje się, że jest to wręcz niemożliwe. Związki o tak dużych masach molowych, przekraczających 1000 g/mol nie zachowują się jak małe, molekularne analogi krzemooorganiczne i niewielka zmiana w ich strukturze wpływa w zasadniczy sposób na zmianę właściwości fizykochemicznych. Przekłada się to na konieczność opracowania indywidualnych, dopasowanych procedur syntetycznych, jak i izolacji. Podsumowując ten fragment badań związanych z opracowaniem metody izolacji układów zawierających ugrupowanie triwinylosililowe, efektywną metodą oczyszczania układów o rdzeniu typu T₈: **iBuT₈-OSiVi₃** i **PhT₈-OSiVi₃** jest jednokrotne wytrącenie w metanolu. Układ **DDSQ-d(OSiVi₃)**, który posiada dodatkowy mostek tlenowy w swojej strukturze otrzymywany jest przez powolną (kilka dni) krystalizacją z metanolu w lodówce (4 °C). Natomiast, aby uzyskać selektywnie **DDSQ-t(OSiVi₃)** należy surowy produkt dwukrotnie wytrącić w metanolu.

Istotnym aspektem w chemii dendrymerów jest rozbudowanie układów lub wydłużenie ramienia, które umożliwi częściowe zniwelowanie zwiększającej się z każdym kolejnym etapem zawady sterycznej. Dlatego kolejnym krokiem badań była modyfikacja otrzymanych winylopodstawionych układów dendrytycznych w wyniku reakcji hydrosililowania z chlorometyleno(dimetylo)silanem, aby otrzymać związki o generacji G1.5, co przedstawiono na Schemacie 13. Do tego celu zdecydowano wykorzystać procedurę hydrosililowania, procesu który jest uważany za jeden z najistotniejszych w chemii związków krzemu, także o znaczeniu przemysłowym.¹¹¹ Hydrosililowanie jest to reakcja addycji wiązania Si-H do wiązań nienasyconych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom (tlen, azot) w wyniku, której otrzymuje się związki o ugrupowaniu węgiel-krzem. Proces ten charakteryzuje się wysoką wydajnością atomową, selektywnością, łatwym dostępem do reagentów.^{111,112} Do najbardziej pożądaných produktów tego procesu należy produkt β (niezgodny z regułą Markownikowa) oraz w ostatnich latach produkt α. Jednakże, mogą zachodzić również inne procesy uboczne, do których zalicza się, m.in. dehydrogenujące sililowanie, izomeryzację lub uwodornienie związku nienasyconego. Selektwność procesu jest kontrolowana za pomocą kilku czynników takich jak zastosowanie

odpowiedniego katalizatora, dobór warunków reakcji czy kwestie elektronowe i steryczne reagentów, co jest także związane z odpowiednim umiejscowieniem wiązania Si-H w substancji.



Schemat 13. Schemat syntezy chlorometyleno-podstawionych silseskwioxanowych układów dendrtycznych w reakcji hydrosililowania.

Na tym etapie proces hydrosililowania był prowadzony z zamiarem selektywnego otrzymania produktu β . W związku z powyższym weryfikowano dobór odpowiedniego katalizatora – porównywano efekty uzyskane dla kompleksu Karstedt’a $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ oraz dimeru irydowego $[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ – znanych ze swojej wysokiej aktywności i selektywności w tym procesie.¹¹³ Badano także wpływ stechiometrii reagentów i temperatury reakcji. Na podstawie dostępnych informacji literaturowych, opracowane warunki związane były z wykorzystaniem 10% nadmiaru chlorometyleno(dimetylo)silanu.¹¹⁴ Wpływ poszczególnych zmiennych na selektywność uzyskanych produktów α i β sprawdzano w oparciu o analizę widm $^1\text{H NMR}$. Interesującą obserwacją jest większa selektywność $[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ w wydajnej syntezie produktów typu anty-Markownikowa dla układów: $\mathbf{iBuT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$ oraz $\mathbf{DDSQ-d(SiCH}_2\text{Cl)}_3$, w temperaturze 95°C , uzyskując odpowiednio wydajności produktów na poziomie 65 – 90%. Co ciekawe, dla najbardziej rozbudowanego układu $\mathbf{DDSQ-t(SiCH}_2\text{Cl)}_3$ pozytywne rezultaty przyniosło wykorzystanie katalizatora Karstedt’a (zarówno w temperaturze 90 i 95°C), pozwalając na uzyskanie powyższego produktu z wydajnością 94%. Niestety, niezależnie od zastosowanych warunków nieudało się selektywnie otrzymać produktu $\mathbf{PhT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$, w syntezie którego zawsze obecny był produkt α . W tym przypadku najmniejszą ilość produktu α w mieszaninie poreakcyjnej otrzymano przy zastosowanych warunkach: $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ oraz 90°C . Możliwe wyjaśnienie takich rezultatów może być związane z elektronowym wpływem klatki silseskwioxan T_8 , do której przyłączonych jest 7 grup fenylowych, w odróżnieniu od grup izobutyłowych (w przypadku $\mathbf{iBuT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$). Obserwacje wpływu elektronowego klaski silseskwioxanowej, m.in. w odniesieniu do jej udziału w przenoszeniu ładunku dotyczą, m.in. praca Laine’a i współpracowników.¹¹⁵ Podobne obserwacje zanotowano w przypadku tworzenia liniowych układów polimerowych opartych na difunkcyjnym silseskwioxanie typu double-decker, różniących się dodatkowym mostkiem tlenowym w strukturze, co jest powiązane ze zmianą rzędowości atomów krzemu. Wykazano, że reaktywność wiązania Si-HC=CH_2 przy atomie krzemu typu D jest mniejsza niż przy atomie krzemu typu M, co jest związane z obecnością innego otoczenia w postaci elektronowyciągających atomów tlenu.¹⁷

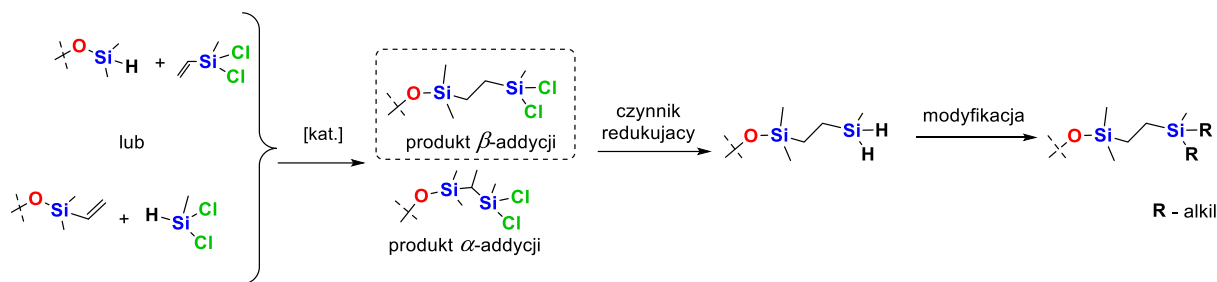
Przedstawione tutaj badania są pierwszym doniesieniem dotyczącym zastosowania silseskwioxanu typu double-decker jako rdzenia układów dendrtycznych. W związku z powyższym postanowiono

z badać właściwości fizyczne tych układów, np. rozpuszczalność w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych: DCM, Et₂O, THF, toluen, MeOH, MeCN i *n*-heksan. Wszystkie związki bardzo dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach o średniej polarności (indeks polarności 2,3 - 4,2), a nie rozpuszczają się w związkach polarnych, tj. MeOH oraz MeCN. Wyjątkiem jest **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃**, którego próbka 20 mg rozpuściła się w 7 ml MeCN. Dodatkowo, większość otrzymanych układów dendrytycznych nie rozpuszcza się w *n*-heksanie (**PhT₈-OSiVi₃**, **DDSQ-d(OSiVi₃)**, **DDSQ-t(OSiVi₃)**, **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **PhT₈-(SiCH₂Cl)₃**), z wyjątkiem **iBuT₈-OSiVi₃**, **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃** oraz **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃**. Co ciekawe, *n*-heksan jest jednym z rozpuszczalników, w którym wytrąca się silseskwioxany typu double-decker w celu ich oczyszczenia. W tym przypadku obserwowany jest duży wpływ podstawników chloroalifatycznych na wzrost rozpuszczalności produktu ze szkieletem DDSQ w rozpuszczalnikach niepolarnych.

Badania przedstawione w pracy **P1** są przykładem nowego podejścia do syntezy układów dendrytycznych o rdzeniach silseskwioxanowych. Otrzymano łącznie 9 nowych układów dendrytycznych o różnych rdzeniach silseskwioxanowych, z wydajnościami 64 – 91%. Opracowanie warunków syntezy, a także i procedur izolacji zarówno winylo-, jak i chlorometyleno- podstawionych układów wymagało indywidualnego podejścia do każdego z układów, ze względu na podstawnik, ale również na sam rdzeń silseskwioxanowy. Otrzymanie związków z takimi prostymi grupami funkcyjnymi pozwala na ich dalszą modyfikację poprzez reakcje np. substytucję nukleofilową czy możliwość tworzenia organicznych soli imidazolowych.^{15,116}

3.2 Synteza i charakterystyka dendrymerów silseskwioxanowych opartych na karbosilanach (P2).

Karbosilany są jednymi z najbardziej znanych układów dendrytycznych, dlatego kolejnym celem badań w ramach dysertacji była weryfikacja możliwości otrzymania karbosilanowych dendrymerów o rdzeniach silseskwioxanowych. Wykorzystano 3 typy silseskwioxanów: T₈ – z grupą inertną izobutyłową i fenyłową oraz dwa rodzaje DDSQ – di- i tetrafunkcyjny. W literaturze można znaleźć nieliczne doniesienia dotyczące otrzymania dendrymerów z wykorzystaniem silseskwioxanów z oktafunkcyjnym rdzeniem i karbosilanowymi ramionami. Ich synteza opiera się na wykorzystaniu reakcji hydrosililowania i następczej reakcji Grignard'a.¹⁰¹ Inną alternatywną drogą syntezy takich układów może być zastosowanie sekwencji reakcji składającej się np. z hydrosililowania i procesu następczego, który zbadano w tej części dysertacji (Schemat 14). Do tego celu postanowiono wykorzystać możliwości wprowadzenia do rdzenia silseskwioxanu ugrupowania Si-Cl, a następnie zbadanie redukcji tego podstawnika do ugrupowania Si-H i weryfikację możliwości jego dalszej modyfikacji. Proces redukcji wiązania Si-Cl do Si-H jest znany z nielicznych prac dotyczących syntezy prostych dendrymerów karbosilanowych z wodorowymi grupami terminalnymi.¹¹⁷ Na tej podstawie postanowiono zweryfikować kwestię zasadności użycia tej metodologii, nieznaną w przypadku silseskwioxanów.

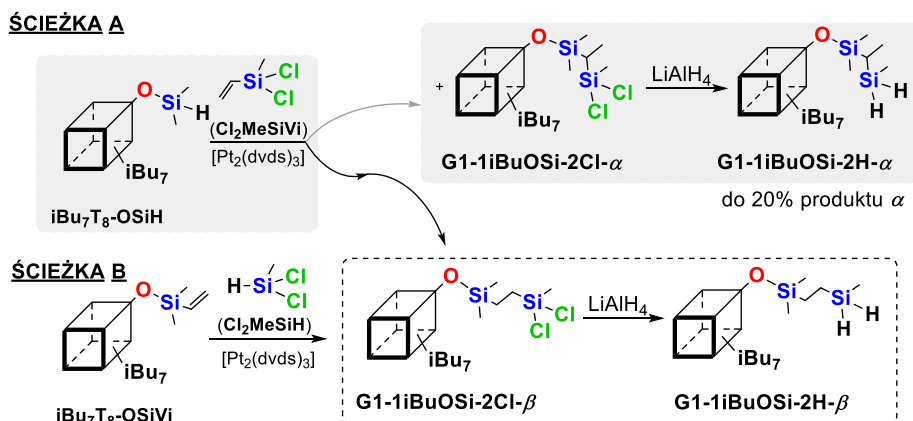


Schemat 14. Schematyczne przedstawienie koncepcji modyfikacji grup reaktywnych silseskwioksanu.

Jak zostało to opisane w punkcie 3.1 na selektywność reakcji hydrosylilowania wpływa kilka czynników, m.in. rodzaj katalizatora, temperatura prowadzonego procesu, stechiometria reagentów, jak również kwestie steryczne i elektronowe reagentów, tj. m.in. umiejscowienie reaktywnych wiązań Si-H lub Si-HC=CH₂. Dlatego pierwszym etapem badań była weryfikacja umiejscowienia wiązania Si-H, przy ustalonych warunkach reakcji, w celu oceny wpływu tego aspektu na selektywność reakcji – otrzymania produktu β -addycji, który jest najbardziej pożądanym w syntezie układów dendrytycznych.

Ta część badań została podzielona na dwa typy podejść syntetycznych (Schemat 15):

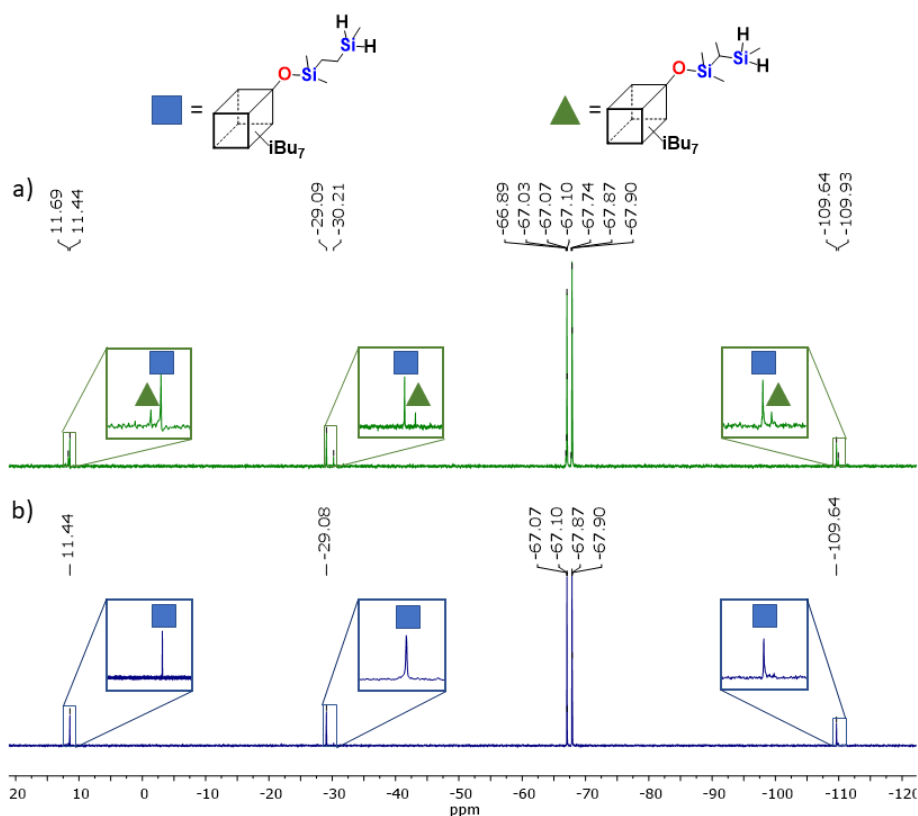
- **ŚCIEŻKA A**, która opisuje reakcję pomiędzy wodorową pochodną silseskwioksanu typu T₈ z izobutyłowymi grupami inertnymi (**iBu₇T₈-OSiH**), a olefiną (dichlorometylosilanem – **Cl₂MeSiVi**), z następczą redukcją oraz
- **ŚCIEŻKA B** dotycząca reakcji winylowej pochodnej SQ (**iBu₇T₈-OSiVi**) z dichlorometylosilanem (**Cl₂MeSiH**) i następczą redukcją wiązania Si-Cl w produkcie do Si-H.



Schemat 15. Selektywność reakcji hydrosylilowania przedstawiona na przykładzie monofunkcyjnego silseskwioksanu typu T₈ w zależności od umiejscowienia reaktywnego wiązania Si-H w substratach procesu.

Dla obu ścieżek syntetycznych stechiometria reakcji hydrosylilowania była weryfikowana i ustalona jako następująca: $[\text{iBu}_7\text{T}_8] : [\text{chlorosilan}] : ([\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]) = 1 : 2 : 1 \times 10^{-4}$, mając na celu uzyskanie całkowitego przereagowania silseskwioksanu, ze względu na trudność w oddzieleniu nieprzereagowanego substratu (**Cl₂MeSiVi/ Cl₂MeSiH**) od produktu silseskwioksanowego (**iBu₇T₈-OSiH/ iBu₇T₈-OSiVi**). Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temp. 95 °C, w toluenie. Dobór warunków reakcji wykorzystano na podstawie wcześniejszych badań realizowanych w grupie

Promotorki.^{17,114,118,119} Jednocześnie, ze względu na wrażliwość na wilgoć produktu reakcji hydrosililowania (**G1-1iBuOSi-2Cl**), co mogłoby utrudniać jego analizę (obecność potencjalnych produktów hydrolizy i kondensacji), postanowiono przeprowadzić następczy proces redukcji ugrupowania Si-Cl do Si-H. Do tego celu wykorzystano czynnik redukujący w postaci LiAlH₄ (LAH), znany z literatury związków krzemorganicznych.¹²⁰ W testowych reakcjach zastosowano 1,2 równoważnika molowego LiAlH₄ w stosunku do jednej reaktywnej grupy Si-Cl. Analiza widm ²⁹Si NMR wykazała (Schemat 16), że przeprowadzenie reakcji zgodnie z procedurą **ŚCIEŻKI A**, tj. użycie klatki **iBu₇T₈** z ugrupowaniem Si-H w jego strukturze oraz **Cl₂MeSiVi** prowadzi do powstania mieszaniny produktów β i α, z 20% udziałem produktu α-addycji. Natomiast reakcja prowadzona zgodnie z założeniem **ŚCIEŻKI B** doprowadziła do selektywnego otrzymania pożądanego produktu β-addycji.



Schemat 16. Porównanie wybranego zakresu widm ²⁹Si NMR: a) mieszaniny poreakcyjnej (**ŚCIEŻKA A**) potwierdzająca obecność **G1-1iBuOSi-2H-β** i **G1-1iBuOSi-2H-α**, b) regioselektywne powstanie produktu **G1-1iBuOSi-2H-β** (**ŚCIEŻKA B**).

Różnica w selektywności badanego procesu hydrosililowania mogła być spowodowana zwiększoną zawadą steryczną rdzenia SQ, ale także wpływem elektronowym podstawników chlorowych przy reaktywnym wiązaniu Si-H lub Si-HC=CH₂. Jest to zgodne z mechanizmem Chalka-Harroda, w którym insercja olefiny do wiązania Pt-H występującego w aktywnej formie katalizatora i może przebiegać zgodnie z insercją typu 1,2- lub 2,1-, w wyniku czego otrzymuje się odpowiednio izomer β lub α. Dodatkowo, obecność atomów elektronowyciągających wpływa na zwiększenie reaktywności wiązania Si-H, co jest znane z literatury.^{17,121,122}

Badania procesu hydrosililowania prowadzone wg obu ścieżek doprowadziły do opracowania warunków selektywnego otrzymywania produktu β -addycji (**G1-1iBuOSi-2Cl- β**), zgodnie z założeniami **ŚCIEŻKI B**, który w następnej kolejności może być użyty jako substrat do syntezy pochodnej z wiązaniem Si-H. Na tym etapie przystąpiono do opracowania warunków reakcji redukcji wiązania Si-Cl do Si-H dendrymerów. W literaturze obecne są doniesienia dotyczące użycia, m.in. tetrahydroboran sodu (NaBH_4), tetrahydroglinian litu (LiAlH_4 , LAH), wodorku diizobutyloglinu (DIBAL) jako czynników redukujących, które są stosowane w syntezie organicznej.^{123,124} Jednak kwestia zasadnicza, to odpowiedni dobór czynnika redukującego, który umożliwi selektywną redukcję pożądanego grupy reaktywnej i wykaże się tolerancją na obecne w strukturze inne ugrupowania. W pracy **P2** wykorzystano 2 związki o charakterze redukującym, tj. LiAlH_4 (LAH) oraz bis(2-metoksyetoksy)glinowodorku sodu (Red-Al[®]), które są znane z literatury jako czynniki redukujące wiązania Si-Cl.^{120,125} W tym przypadku istotą doboru odpowiedniego reagenta jest potencjalna wrażliwość klatki silseskwioksanowej na czynniki zbyt agresywne.

W reakcji modelowej (**ŚCIEŻKA B**), wykorzystano czynnik redukujący LiAlH_4 (LAH) w ilości 1,2 równoważnika molowego na 1 ugrupowanie Si-Cl, który został dodany do surowego produktu **G1-1iBuOSi-2Cl- β** , doprowadzając do kompletnej redukcji powyższych ugrupowań do Si-H. Reakcja była prowadzona przez 20 – 24 godziny w temperaturze pokojowej, w THF. Zanik wiązania Si-Cl potwierdziła analiza ²⁹Si NMR, ze względu na obecność przesunięć rezonansowych w obszarze -29,08 ppm, charakterystycznego dla wiązania Si-H. Izolacja produktu reakcji związana była z oddzieleniem soli chlorku glinu za pomocą sączenia z wykorzystaniem filtra strzykawkowego (0,2 μm). Umożliwiło to otrzymanie produktu **G1-1iBuOSi-2H- β** z wysoką wydajnością na poziomie 89%.

Na etapie badania umiejscowienia wiązań reaktywnych w strukturach substratów wykorzystano układy posiadające dodatkowy mostek -OSi(Me)-. Jego brak nie wpływa znacząco na przebieg reakcji zgodnie ze **ŚCIEŻKĄ B**, dlatego w celu minimalizacji ilości etapów syntetycznych wykorzystano silseskwioksan z bezpośrednio przyłączonym wiązaniem winylowym. Następnym krokiem była weryfikacja możliwości otrzymania analogicznych karbosilanowych dendrymerów z rdzeniem silseskwioksanu typu DDSQ. Po przeprowadzeniu wstępnych testów opartych na użyciu opracowanych warunków reakcji dla pochodnej izobutylowej, tj. katalizator Karstedt'a dla pierwszego etapu i LiAlH_4 dla etapu redukcji, stwierdzono na widmie ¹H NMR brak linii rezonansowych w zakresie ok. 3,50 – 3,70 ppm, które świadczyłyby o powstaniu nowego wiązania Si-H. W przypadku rdzenia DDSQ konieczne okazało się zastosowanie łagodniejszego czynnika redukującego w postaci bis(2-metoksyetoksy)glinowodorku sodu (Red-Al[®]), co przyniosło pozytywne rezultaty. Ze względu na fakt, że Red-Al[®] posiada dwa aktywne atomy wodoru w strukturze zastosowano 0,6 równoważnika molowego tego związku na jedną reaktywną grupę Si-Cl.

Mimo, że reakcja redukcji Si-Cl do Si-H jest procesem dobrze poznanym, to brak w literaturze informacji o jej postępie w czasie rzeczywistym. W związku z powyższym postanowiono ten fakt zweryfikować, co dokonano podczas reakcji syntezy **G1-4D-8H** (Schemat 17), którą monitorowano za pomocą techniki FT-IR *in situ*. Na początku badania (pierwsze 10 min.) rejestrowano widmo FT-IR mieszaniny reakcyjnej bez czynnika redukującego. Red-Al[®] został dodany w 12 min., o czym świadczy pojawienie się nowego pasma w zakresie $\bar{\nu} = 880 - 970 \text{ cm}^{-1}$, którego intensywność ustabilizowała się po czasie 2 min. Na tej podstawie można zauważyć bardzo szybki zanik tego pasma, co świadczy o przereagowaniu wiązania Si-Cl i utworzeniu wiązania Si-H, co nastąpiło po dodaniu czynnika redukującego (Schemat 18a). Dodatkowo, wykres zależności zmiany temperatury reakcji od ilości

zaobserwować, że w przypadku pochodnych DDSQ, **Metoda II** jest znacząco efektywniejsza, w szczególności dla układów **G1-2D-4H** i **G1-4D-8H**.

Tabela 1. Zestawienie wydajności produktów dendrytycznych o rdzeniach DDSQ w zależności od zastosowanej metody oczyszczania.

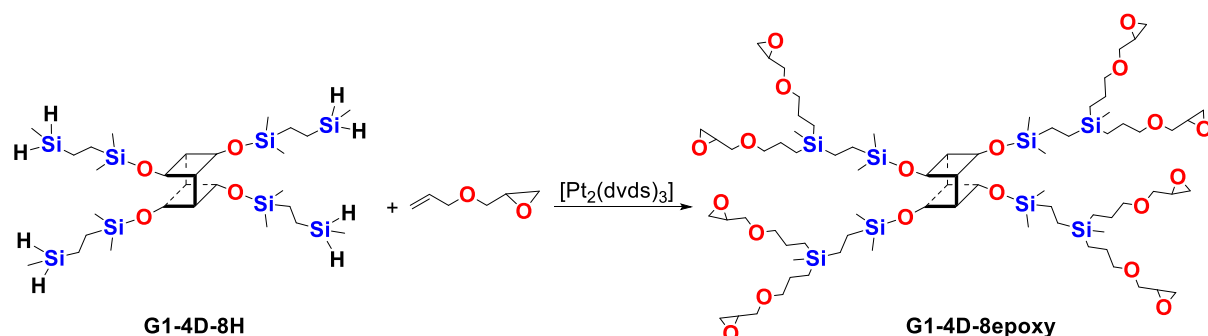
Skrót produktu	Metoda oczyszczania	
	Metoda I [%]	Metoda II [%]
G0-2D-2H	64	90
G1-2D-4H	23	85
G0-4D-4H	58	94
G1-4D-8H	19	91

Silseskwioksan typu T_8 z fenyłowymi grupami inertnymi swoją budową przypomina pochodną izobutylołą. Jednak ze względu na aromatyczny charakter grup obojętnych, jego modyfikacje są utrudnione. Dlatego, w celu otrzymania **G0-1Ph-1H** oraz **G1-1Ph-2H**, zweryfikowano wpływ obu czynników redukujących w drugim etapie syntezy. W toku prac związek **G0-1Ph-1H** otrzymano tylko z wykorzystaniem Red-Al[®]. Natomiast, układ **G1-1Ph-2H** syntezowano z wykorzystaniem zarówno $LiAlH_4$ i Red-Al[®] z odpowiednio 45% oraz 60% wydajnością. Ponownie zaobserwowano lepszy wpływ łagodniejszego czynnika redukującego na reakcję redukcji dendrytycznych układów silseskwioksanowych z fenyłowymi podstawnikami.

Kolejnym etapem badań była próba dalszej modyfikacji otrzymanych dendrymerów silseskwioksanowych o generacji G1 z reaktywnym wiązaniem Si-H. Ten zabieg można zrealizować wg dwóch koncepcji, co opisano poniżej:

- 1) wprowadzenie innej reaktywnej lub niereaktywnej grupy bez zmiany generacji (Schemat 19);
- 2) rozbudowanie układu z jednoczesnym zwiększeniem generacji (Schemat 20).

Obecność wiązań Si-H w strukturze silseskwioksanu wskazuje na możliwość wykorzystania reakcji hydrosililowania do ich dalszej funkcjonalizacji, co jest podejściem znanym i powszechnie stosowanym w chemii związków krzemooorganicznych.^{17,114,119} W celu sprawdzenia reaktywności wiązania Si-H w otrzymanych układach przeprowadzono reakcję hydrosililowania z najbardziej rozbudowanym układem, tj. **G1-4D-8H**, przy użyciu eteru allilowo-glicydyłowego w obecności katalizatora Karstedt'a ($[G1-4D-8H] : [eter\ allilowo-glicydyłowy] : ([Pt_2(dvds)_3]) = 1 : 9 : 8 \times 10^{-4}$).

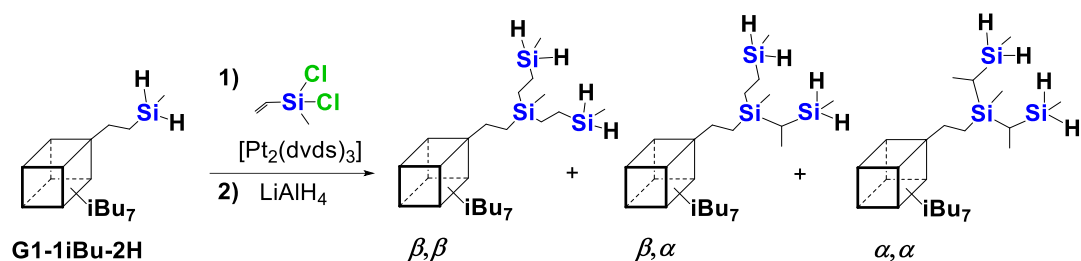


Schemat 19. Schemat syntezy układu **G1-4D-8epoxy**.

Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 95 °C, a produkt otrzymano z 85% wydajnością. Produkt został scharakteryzowany spektroskopowo i spektrometrycznie, co potwierdziło strukturę otrzymanego związku oraz potencjał dendrymerów G1 do ich dalszej modyfikacji w oparciu o proces

hydrosylilowania. Jednocześnie związki z terminalnymi ugrupowaniami epoksydowymi mogą być stosowane jako modyfikatory żywic epoksydowych i tworzenia pochodnych ich nanokompozytów.¹²⁶⁻¹²⁸

Rozbudowanie układu z jednoczesnym zwiększeniem generacji badano w reakcji z izobutylołą pochodną **G1-iBu-2H** (Schemat 20). W tym celu przeprowadzono proces hydrosylilowania, opisany dla syntezy dendrymerów o generacji G1, wg ŚCIEŻKI B.



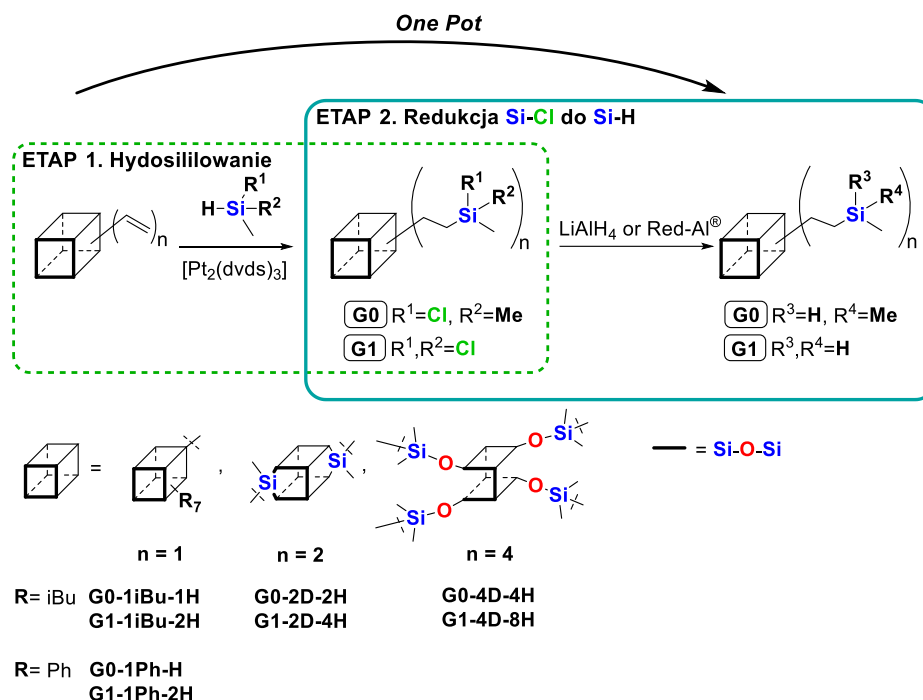
Schemat 20. Możliwe do otrzymania trzy produkty hydrosylilowania **G1-iBu-2H** i tworzenia izomerów **G1-iBu-2H**.

Zastosowano następującą stechiometrię dla pierwszego etapu: $[\text{G1-iBu-2H}] : [\text{Cl}_2\text{MeSiVi}] : [\text{Pt}_2(\text{dvds})_3] = 1 : 4 : 4 \times 10^{-4}$, a reakcję redukcji prowadzono z użyciem 1,2 równoważnika molowego LiAlH_4 na jedną grupę Si-Cl . Na widmie ^{29}Si NMR zaobserwowano trzy linie rezonansowe przy ok. -2,60, -3,30 i -4,30 ppm odpowiadające ugrupowaniu $-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{C}-$ oraz cztery sygnały przy -29,19, -29,27, -29,63 oraz -29,66 ppm. Zmultiplikowana ilość sygnałów na widmie ^{29}Si NMR świadczy o powstaniu mieszaniny produktów o różnym podstawieniu: β,β -, β,α - oraz α,α - produkt. Najbardziej pożądanym produktem w tej syntezie był produkt podwójnej β -addycji, ze względu na dłuższy elastyczny mostek etylowy, który zmniejsza zawadę steryczną. Jednakże, zarówno podstawienie β,α - oraz α,α - dają produkt o generacji G2, ale z większą zawadą steryczną, która może utrudnić dalszą modyfikację.

W finalnym etapie badań weryfikowano możliwość przeprowadzenia reakcji hydrosylilowania i redukcji w sekwencji procesów przeprowadzonych wg procedury „one-pot”, tj. w jednym naczyniu reakcyjnym i bez izolacji produktu pośredniego, czyli związku z ugrupowaniami Si-Cl .

Pierwszy etap – reakcja hydrosylilowania – syntezы „one-pot” był prowadzony przez 24 godziny w 95°C w obecności katalizatora Karstedt’a, w toluenie. Następnie odparowywano toluen oraz nadmiar chlorosilanu na linii próżniowo-gazowej.

W kolejnym etapie wysuszoną pochodną chlorową silseskwioxanu poddano redukcji przez 20 – 24 godzin w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem glinowodoru litu (LiAlH_4) lub bis(2-metoksyetoksy)glinowodoru sodu ($\text{Red-Al}^{\text{®}}$) jako czynnika redukującego. Zobrazowano to na poniższym Schemacie reakcji (Schemat 21):



Schemat 21. Schemat syntezy karbosilanowych dendrymerów silseskwioxanowych o generacji G0 i G1 wykorzystaniem sekwencji reakcji hydrosylilowania i redukcji.

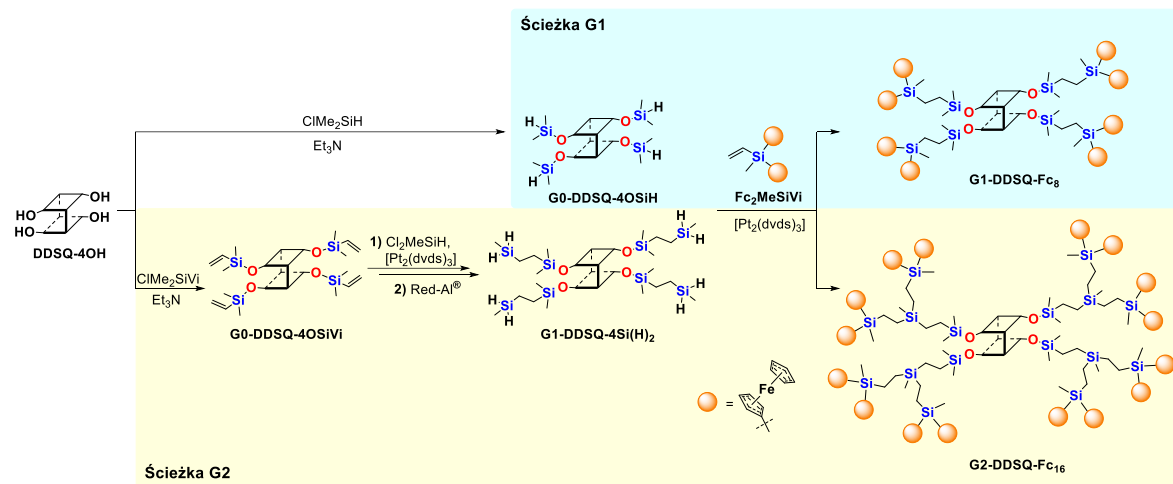
Wyniki badań otrzymanych w ramach publikacji **P2** ukazują nowe podejście do otrzymania karbosilanowych dendrymerów o różnych rdzeniach silseskwioxanowych, tj. typu T₈ i DDSQ z wykorzystaniem syntezy „one-pot” i dwóch procesów: hydrosylilowania oraz redukcji. W ramach badań uzyskano 7 układów różniących się generacją, rdzeniem i podstawnikami z wydajnościami w zakresie 53 – 94%. Analogicznie jak w pracy **P1** obserwowany jest duży wpływ samego rdzenia na właściwości otrzymanych dendrymerów i konieczność opracowywania indywidualnych warunków syntezy, ale przede wszystkim izolacji dla poszczególnych układów.

3.3 Synteza i charakterystyka ferrocenowych dendrymerów silseskwioxanowych (P3).

Celem badań przedstawionych w publikacji **P3** było zaprojektowanie struktur dendrymerów o rdzeniach silseskwioxanowych i grupach terminalnych o specjalnej funkcjonalności, nadającej tym związkom potencjalne właściwości elektrochemiczne. Inspiracją do tego były doniesienia literaturowe wskazujące na możliwość potencjalnego zastosowania takiego typu układów jako m.in. modyfikatorów elektrod, stosowanych do monitorowania poziomu ATP²⁻, glukozy czy jako katalizatory.^{129–132} W tym przypadku syntezę dendrymerów ograniczono do zastosowania tylko rdzenia silseskwioxanowego typu double-decker o otwartej strukturze, który nie jest znany w tego typu badaniach. W ramach prac związanych z publikacją **P3** otrzymano dwa dendrymery o generacji G1 i G2, które w kolejnym etapie weryfikowano pod kątem właściwości elektrochemicznych ze względu na obecne w ich strukturze jednostki ferrocenowe, wykazujące taki potencjał.

W ramach zrealizowanych prac badawczych zaplanowano dwie ścieżki syntetyczne, aby otrzymać ferrocenowe dendrymery DDSQ o generacji G1 (**Ścieżka G1**) i G2 (**Ścieżka G2**). W obu przypadkach początkowym substratem jest wyjściowy prekursor tetrasilanol **DDSQ-4OH**. Zaprojektowane ścieżki

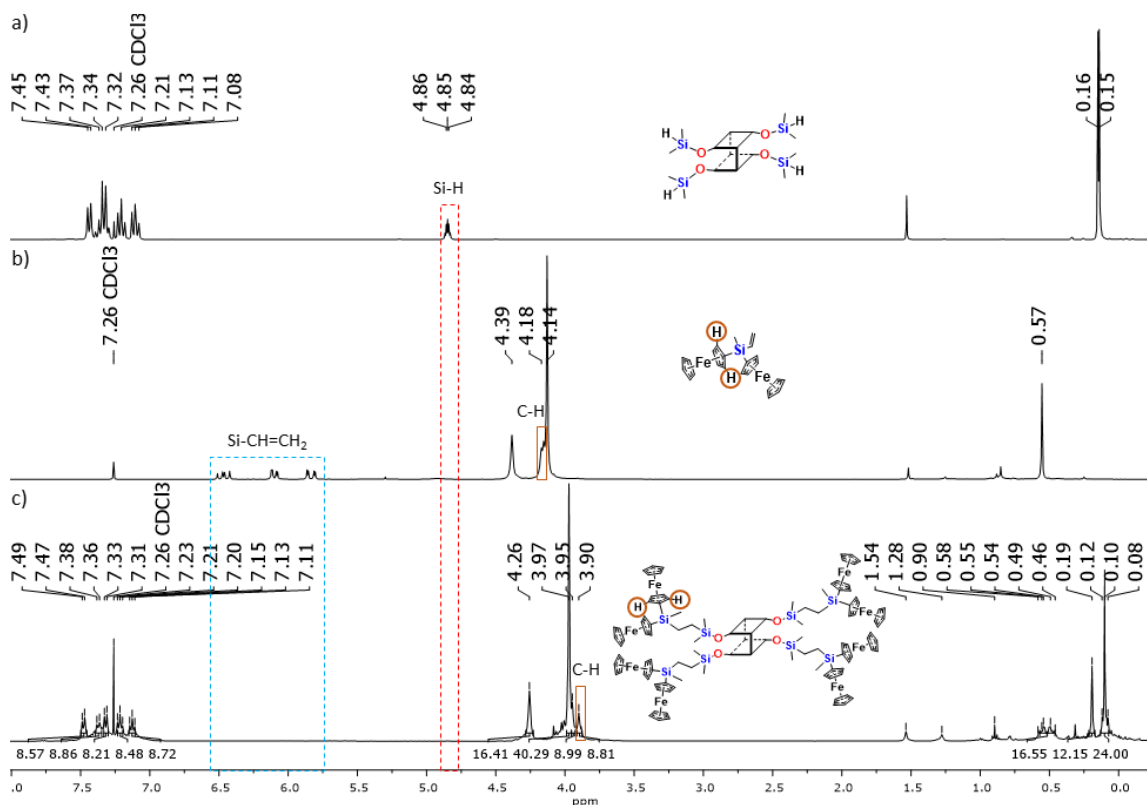
syntetyczne dla ferrocenowych układów dendrytycznych o rdzeniu DDSQ przedstawiono na Schemacie 22.



Schemat 22. Ścieżki syntezy ferrocenowych układów dendrytycznych o rdzeniu DDSQ.

Opis Ścieżki G1

W celu otrzymania związku **G1-DDSQ-Fc₈** przeprowadzono reakcję hydrosylilowania pomiędzy dwoma znanymi z literatury substratami, tj. pochodną DDSQ zawierającą cztery reaktywne wiązania Si-H (**G0-DDSQ-4OSiH**)²² i di(ferrocenylo)winylosilanem (**Fc₂MeSiVi**)¹³³. Związek **Fc₂MeSiVi** został zsyntezowany w oparciu o doniesienia literaturowe grupy prof. Pilar Garcíá Armada, w której realizowana była elektrochemiczna część tych badań, w ramach stypendium z projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*; konkurs 048, zadanie 13 – Wsparcie umiędzynarodowienia badań naukowych prowadzonych w Szkole Doktorskiej UAM; nr wniosku: 048/13/UAM/0017. Reakcja otrzymania **G1-DDSQ-Fc₈** prowadzona była w stechiometrii [**G0-DDSQ-4OSiH**] : [**Fc₂MeSiVi**] : ([Pt₂(dvds)₃]) = 1 : 4,8 : 4 × 10⁻³ przez 24 godziny w 95 °C. Zakończenie procesu hydrosylilowania można było obserwować przez wykorzystanie techniki FT-IR, która umożliwiła weryfikację zaniku pasma przy $\bar{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\bar{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania Si-H. Dodatkowo, na zestawieniu widm ¹H NMR substratów: **G0-DDSQ-4OSiH** i **Fc₂MeSiVi** widać zanik linii rezonansowych od wiązania Si-H w zakresie 4,84 – 4,86 ppm oraz wiązania Si-HC=CH₂ w zakresie 5,84 ppm, $J_{H-H} = 20,3, 3,7 \text{ Hz}$; 6,10 ppm, $J_{H-H} = 14,6, 3,7 \text{ Hz}$; 6,47 ppm, $J_{H-H} = 20,3, 14,6 \text{ Hz}$ od obu substratów na widmie produktu (Schemat 23). Na widmie ¹H NMR związku **G1-DDSQ-Fc₈** zaobserwowano zmiany w zakresie 3,80 – 4,40 ppm, w którym występują sygnały od protonów grup ferrocenowych. Sygnał od wiązania C-H w pierścieniu cyklopentadienylowym połączonym z atomem Si jest przesunięty w kierunku niskiego pola w porównaniu z odpowiednimi liniami rezonansowymi substratu **Fc₂MeSiVi**. Nie zaobserwowano takich zmian dla analogicznego dendrymeru o oktafunkcyjnym rdzeniu silseskwioksanowym znanym w literaturze.¹³⁴ Może to być spowodowane zmianą otoczenia chemicznego atomów krzemu oraz zmniejszoną zawadą steryczną ze względu na inny typ rdzenia (DDSQ), które wpływają na efekt ekranowania.

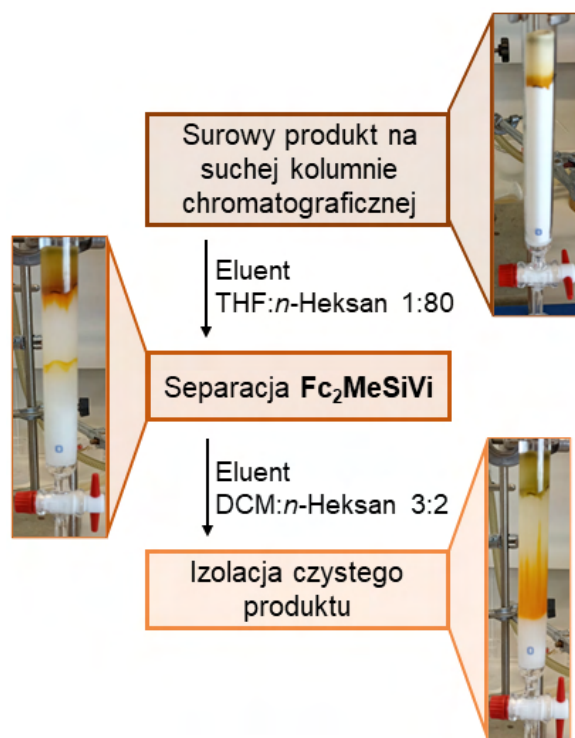


Schemat 23. Wybrany zakres widm ^1H NMR: a) **G0-DDSQ-4OSiH**, b) **Fc₂MeSiVi**, c) **G1-DDSQ-Fc₈**.

Opis Ścieżki G2

Drugi, bardziej rozbudowany dendrymer **G2-DDSQ-Fc₁₆** posiadający 16 grup ferrocenowych w swojej strukturze został otrzymany w wyniku sekwencji reakcji: kondensacji, hydrosililowania, redukcji i ponownego hydrosililowania (Schemat 22). Wyjściowa pochodna tetrawinyłowa **G0-DDSQ-4OSiVi**, otrzymana w reakcji kondensacji, zgodnie z preparatyką literaturową²⁰ posłużyła jako substrat do reakcji hydrosililowania z **HSiMeCl₂** w obecności kompleksu platyny ($[\text{Pt}_2(\text{dvs})_3]$), aby produkt tego procesu użyć następnie do redukcji z użyciem czynnika redukującego Red-Al[®], prowadząc do otrzymania **G1-DDSQ-4Si(H)₂**. Układ ten, posiadający w swojej strukturze 8 reaktywnych wiązań Si-H został wykorzystany w ostatnim etapie syntezy **G2-DDSQ-Fc₁₆**. Synteza **G1-DDSQ-4Si(H)₂** została opisana w publikacji **P2**¹³⁵ (w tej pracy związek **G1-DDSQ-4Si(H)₂** miał oznaczenie **G1-4D-8H**). Również w przypadku hydrosililowania **G1-DDSQ-4Si(H)₂** zastosowano 20% nadmiar **Fc₂MeSiVi** i reakcję prowadzono przez 24 godziny w 95 °C. Istotnym aspektem otrzymania czystych układów dendrytycznych w realizowanych pracach badawczych było opracowanie wydajnego procesu oczyszczania, w szczególności celem usunięcia nieprzereagowanego **Fc₂MeSiVi**. W tym przypadku wykorzystano różnice w rozpuszczalności poszczególnych związków, tj. substratu **Fc₂MeSiVi** oraz produktów **G1-DDSQ-Fc₈** i **G2-DDSQ-Fc₁₆**.

Fc_2MeSiVi jest bardzo dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak DCM, THF, toluen czy *n*-heksan, a silseskwioxany typu double-decker ze względu na swój nieorganiczny rdzeń charakteryzują się bardzo słabą rozpuszczalnością w *n*-heksanie, MeCN czy MeOH. Dlatego wykonano rozdział danego produktu od substratu Fc_2MeSiVi z wykorzystaniem kolumny chromatograficznej (Schemat 24). W pierwszym etapie naniesiono na krzemionkę rozpuszczony surowy produkt w DCM i pozwolono odparować rozpuszczalnikowi przez noc. Następnie przemyto kolumnę eluentem THF : *n*-heksan stosunku 1 : 80 w celu wymycia substratu Fc_2MeSiVi . Kolejnym krokiem była zmiana elentu na DCM : *n*-heksan 3 : 2, który umożliwił wymycie czystego produktu G1-DDSQ-Fc_8 lub G2-DDSQ-Fc_{16} . Ze względu na pomarańczową barwę związków można było wizualnie zaobserwować wymywanie poszczególnych frakcji z kolumny. Ostatecznie, oba związki G1-DDSQ-Fc_8 i G2-DDSQ-Fc_{16} zostały wyizolowane z wydajnościami odpowiednio 74% i 60% oraz scharakteryzowane spektroskopowo, a także spektrometrycznie.

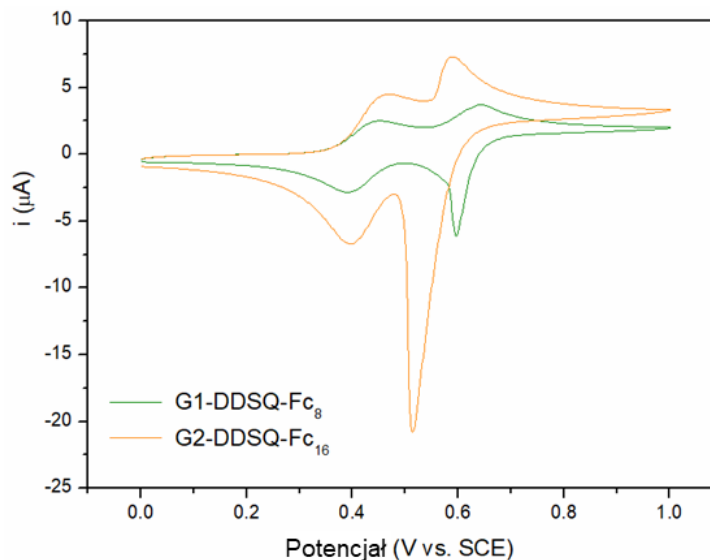


Schemat 24. Schematyczne przedstawienie procedury oczyszczania ferrocenowych dendrymerów o rdzeniu DDSQ.

Ważną częścią badań w ramach publikacji **P3** było zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych dendrymerów. Oprócz weryfikacji rozpuszczalności, która umożliwiła opracowanie metody oczyszczania, zweryfikowano również stabilność termiczną za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz właściwości elektrochemiczne. Zarówno G1-DDSQ-Fc_8 , jak i G2-DDSQ-Fc_{16} charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną, dla których 5% ubytek masy obserwowano odpowiednio w $T_d^{5\%} = 431\text{ }^\circ\text{C}$ oraz $T_d^{5\%} = 421\text{ }^\circ\text{C}$, a 10% ubytek masy przy temperaturze $T_d^{10\%} = 455\text{ }^\circ\text{C}$ i $T_d^{10\%} = 442\text{ }^\circ\text{C}$. Ze względu na większą ilość grup alifatycznych w strukturze G2-DDSQ-Fc_{16} masa pozostałości w $700\text{ }^\circ\text{C}$ była mniejsza (54%) w porównaniu z G1-DDSQ-Fc_8 (61%). W literaturze można znaleźć dendrymer o budowie zbliżonej do G2-DDSQ-Fc_{16} , ale z rdzeniem silseskwioxanowym typu T_8 (G1-Fc_{16}).¹³⁴ Po porównaniu obu produktów zaobserwowano, że większą stabilnością termiczną charakteryzuje się G2-DDSQ-Fc_{16} . Może to być spowodowane większą ilością atomów krzemu, jak również obecnością grup fenylowych w strukturze rdzenia DDSQ.

Związki z ugrupowaniami ferrocenowymi charakteryzują się właściwościami redoks, dlatego otrzymane dendrymery zostały zbadane pod kątem określenia ich właściwości elektrochemicznych. Na początku przeprowadzono zbadanie ich właściwości red-ox za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) w roztworach dichlorometanu o niskim stężeniu centrów ferrocenowych ($\sim 10^{-4}\text{ M}$). W obu woltamperogramach cyklicznych (Schemat 25), zarówno dla układu G1-DDSQ-Fc_8 , jak i G2-DDSQ-Fc_{16} , występują dwa dobrze oddzielone i odwracalne piki utleniania/redukcji o również

intensywności przy potencjałach $E_1^0 = 0,42$ V i $E_2^0 = 0,62$ V dla **G1-DDSQ-Fc₈** oraz $E_1^0 = 0,42$ V i $E_2^0 = 0,55$ V dla **G2-DDSQ-Fc₁₆** (względem kalomelowej elektrody odniesienia (SCE)).



Schemat 25 Woltamperogramy cykliczne dendrymerów **G1-DDSQ-Fc₈** i **G2-DDSQ-Fc₁₆** zarejestrowane w elektrolicie podstawowym będącym 0,1 M roztworem *n*-Bu₄NPF₆ w CH₂Cl₂ (szybkość zmiany potencjału elektrody: 20 mV·s⁻¹).

Dodatkowo, w procesie odwrotnym obserwuje się wąską falę redukcji powiązaną z drugim procesem utleniania wskazującą na obecność pików strippingowego, co świadczy o wytrącaniu się na powierzchni elektrody utlenionej postaci ferrocenowych dendrymerów DDSQ, a w cyklu katodowym błona częściowo się rozpuszcza w miarę ich redukcji. Zmiany rozpuszczalności podczas wielokrotnych cykli utleniania/redukcji powodują, że natężenia prądu pików zwiększają się, w szczególności dla dendrymeru **G2-DDSQ-Fc₁₆**, co świadczy o tworzeniu się cienkiej warstwy polimerowej na elektrodzie.

Liniowa zależność natężenia prądu pików od pierwiastka kwadratowego z szybkości zmiany potencjału ($v^{1/2}$) była obserwowana dla obu przypadków, co wskazuje na procesy redoks, które są kontrolowane dyfuzją. Równanie Randles-Sevick'a (1) umożliwiło obliczenie wartości współczynnika dyfuzji substancji elektroaktywnej D_0 dla obu dendrymerów i wynosiły one odpowiednio $D_0 = 1,44 \times 10^{-4}$ cm²·s⁻¹ i $D_0 = 4,41 \times 10^{-4}$ cm²·s⁻¹ dla **G1-DDSQ-Fc₈** i **G2-DDSQ-Fc₁₆**. Różnica pomiędzy współczynnikami dla odpowiednich dendrymerów jest spowodowana niższym wzrostem natężenia prądu w przypadku **G1-DDSQ-Fc₈** w kolejnych cyklach.

Równanie Randles-Sevick'a:

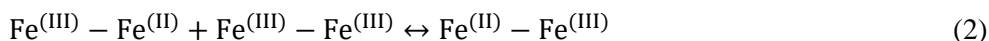
$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

gdzie

- i_p – natężenie prądu pików [A],
- n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej,
- A – powierzchnia elektrody [cm²],
- C_0 – stężenie depolaryzatora [mol·cm³],
- v – szybkość zmiany potencjału [V·s⁻¹].

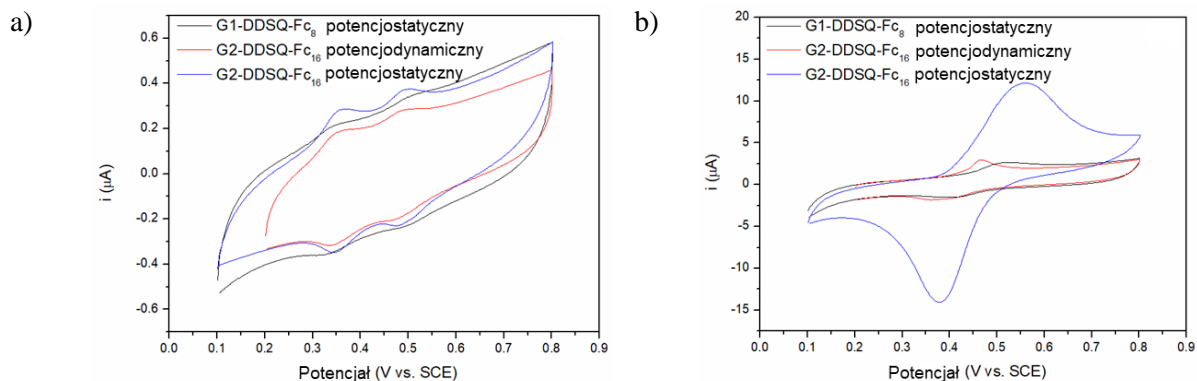
Dodatkowo, dwufalowa odpowiedź redoks potwierdza istnienie oddziaływań pomiędzy dwoma centrami ferrocenylowymi połączonymi atomem krzemu. Pierwsze utlenienie zachodzi w miejscach niesąsiadujących ze sobą, co zapobiega utlenianiu pozostałych centrów ferrocenowych sąsiadujących

z już utlenionymi. Stopień interakcji pomiędzy dwoma centrami ferrocenowymi można obliczyć na podstawie różnicy potencjałów redoks ($\Delta E_{2-1}^0 = E_2^0 - E_1^0$) i dla **G1-DDSQ-Fc₈** wynosi 200 mV, a dla **G2-DDSQ-Fc₁₆** 130 mV. Dodatkowo, częściowo utlenione silseskwioxany można zaliczyć do związków o mieszanej wartościowości klasy II, zgodnie z klasyfikacją Robina-Daya, a stała współproporcjonalności K_c jest równa 2405 mV i 158 mV odpowiednio dla **G1-DDSQ-Fc₈** i **G2-DDSQ-Fc₁₆** oraz odpowiada równaniu (2):¹³⁶⁻¹³⁸



Jak już zaobserwowano we wstępnych badaniach elektrochemicznych, układy ferrocenowe mogą tworzyć powłoki elektroaktywne na elektrodzie platynowej. Oba dendrymery posiadają taką samą strukturę rdzenia, a elektroaktywność przypisują się wyłącznie obecności różnej ilości grup ferrocenowych. Dodatkowo, ilość materiału elektroosadzonego jest zależna od ilości prądu zużytego podczas osadzania elektrolitycznego (prawo Faradaya), a to jest kontrolowane przez przyłożony potencjał, czas trwania pulsu potencjału i stężenie substancji elektroaktywnej w roztworze. W zależności od zastosowanej metody potencjodynamicznej (o zmiennym potencjale w czasie) czy potencjostatycznej (o stałym, zadanym potencjale przez określony czas) można otrzymać inną strukturę polimeru. W pierwszym przypadku, gdy dyfuzja dendrymeru jest wystarczająco szybka, można utworzyć bardziej przepuszczalne warstwy, ze względu na uporządkowane tworzenie się polimeru w miejscach zarodkowania, a ich grubość jest bardziej kontrolowalna poprzez dobór liczby skanów. Inna sytuacja jest, gdy współczynnik dyfuzji jest zbyt niski i/lub udział grup ferrocenowych jest niewielki w stosunku do wielkości cząsteczki, co wymaga przeciwdziałania w postaci zastosowania nadpotencjału. W ten sposób tworzą się warstwy o strukturze bardziej zwartej, ale ich grubość jest trudniejsza do kontrolowania. Ze względu na różnice w strukturach polimerów otrzymanych w różny sposób przygotowano i zbadano warstwy otrzymane obiema metodami.

W pierwszym etapie do modyfikacji elektrody za pomocą **G1-DDSQ-Fc₈** zastosowano metodę potencjodynamiczną. Jednakże grubość uzyskanej powłoki była zbyt mała ($\Gamma = 1,98 \times 10^{-12}$ mol·Fc/cm²), dlatego zmieniono warunki i zastosowano elektrolizę z kontrolowanym potencjałem o wartości 1,0 V przez 5 min. Do modyfikacji elektrod platynowych za pomocą dendrymeru **G2-DDSQ-Fc₁₆** można było zastosować obie metody, poprzez wielokrotne cykle utleniania/redukcji (20 cykli w zakresie 0,0 – 1,0 V) oraz przy kontrolowanym potencjale 1,0 V przez 5 min. Schemat 26 przedstawia woltamperogramy cykliczne elektrod zmodyfikowanych obydwoma dendrymerami za pomocą metody potencjodynamicznej i potencjostatycznej w elektrolicie podstawowym organicznym i wodnym. Również w tym przypadku w roztworze dichlorometanu zaobserwowano dwa dobrze zdefiniowane, odwracalne piki utleniania/redukcji, które potwierdzają istnienie oddziaływań pomiędzy dwoma centrami żelaza (Schemat 26a). Ponadto, nie pojawia się ostry pik odpowiadający częściowemu rozpuszczeniu się powłoki, co świadczy o stabilności folii w warunkach organicznych i utrzymywana jest ona od pierwszego cyklu przez kolejne bez utraty masy. Porównując woltamperogramy cykliczne otrzymane dla dendrymeru o generacji G1 (**G1-DDSQ-Fc₈**) i G2 (**G2-DDSQ-Fc₁₆**) można zaobserwować, że obecność większej liczby grup ferrocenowych w układzie **G2-DDSQ-Fc₁₆** wpływa na kształt pików, które są lepiej wykształcone.



Schemat 26. Woltamperogramy elektrod modyfikowanych obydwoma dendrymerami: a) w 0,1 M roztworze $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ w CH_2Cl_2 ; b) w 0,1 M roztworze NaClO_4 w buforze fosforanowym (pH 7,0) i (szybkość zmiany potencjału elektrody: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Natomiast w roztworze wodnym, woltamperogramy zmodyfikowanych elektrod przedstawiają jeden odwracalny pik, co może być spowodowane nachodzącymi na siebie oddziaływaniami jednostek ferrocenowych (Schemat 26b). Wpływ na to mogą mieć cząsteczki polarnego rozpuszczalnika, które mogą znajdować się pomiędzy grupami ferrocenowymi, przeciwdziałając tym samym możliwości pojawienia się oddziaływań elektrochemicznych, utrudniając połączenie dwóch par redoks. W Tabeli 2 zabrano wartości potencjałów formalnych zarówno dla elektrod badanych w roztworze organicznym, jak i wodnym.

Tabela 2. Elektrochemiczne wyniki dla zmodyfikowanych elektrod.

	G1-DDSQ-Fc ₈		G2-DDSQ-Fc ₁₆			
	Metoda potencjodynamiczna		Metoda potencjodynamiczna		Metoda potencjostaticzna	
	Roztwór wodny	Roztwór organiczny	Roztwór wodny	Roztwór organiczny	Roztwór wodny	Roztwór organiczny
E_{pa1}/V	0.48	0.36	0.45	0.35	0.51	0.36
E_{pc1}/V	0.42	0.33	0.37	0.34	0.39	0.34
$\Delta E_{p1}/\text{mV}$	65	30	80	10	120	20
E^0_1/V	0.45	0.34	0.41	0.35	0.45	0.35
E_{pa2}/V	-	0.51	-	0.49	-	0.49
E_{pc2}/V	-	0.50	-	0.48	-	0.47
$\Delta E_{p2}/\text{mV}$	-	10	-	10	-	20
E^0_2/V	-	0.50	-	0.49	-	0.48
α	0.47	0.51	0.51	0.52	0.54	0.51
n	0.98	1.06	0.93	1.10	1.07	1.23
k_s/s^{-1}	1.02	-	2.03	-	0.09	-

Grubość powłok została obliczona na podstawie woltamperogramów cyklicznych otrzymanych w środowisku wodnym. Grubość warstwy dla dendrymeru **G1-DDSQ-Fc₈** otrzymanej w wyniku metody potencjostaticznej wynosiła 3×10^{-10} mol·Fc/cm², dla dendrymeru **G2-DDSQ-Fc₁₆** odpowiednio 8×10^{-10} i 7×10^{-9} mol·Fc/cm² odpowiednio dla metody potencjodynamicznej i potencjostaticznej.

Schemat 26b przedstawia różnice pomiędzy foliami utworzonymi przez dendrymer **G2-DDSQ-Fc₁₆** w zależności od metody ich tworzenia. Grubszy film otrzymany metodą potencjostaticzną może ułatwiać ruch przeciwnionów i transfer elektronów przy braku jednoczesnego wzrostu rezystancji, dzięki czemu transfer elektronów będzie bardzo szybki. Ponadto dowiedziono, że mniejsza ilość grup ferrocenowych przypadającej na 1 cząsteczkę powoduje trudności w osadzeniu się dendrymeru **G1-DDSQ-Fc₈**, pomimo zastosowania metody potencjostaticznej.

Parametr szerokości pików w połowie wysokości, $W_{1/2}$, pozwala na zbadanie kinetyki przenoszenia elektronów przez warstwy, scharakteryzowanie układu redoks w obu rozpuszczalnikach i powiązanie z metodami przygotowania elektrod. Umożliwia także wyznaczenie liczby wymienionych elektronów n , jak również elektronowego współczynnika przenikania α , które wskazują na symetrię układów elektrochemicznych. W przypadku gdy pików katodowe i anodowe przy bardzo małych szybkościach zmiany potencjału ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) zbliżają się do pików odwracalnych, symetrycznych względem osi potencjału, to $W_{1/2}$ staje się niezależny od α i zbliża się do wartości $90,6/n \text{ mV}$. Z kolei przy dużych szybkościach skanowania ($500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), $W_{1/2}$ pików katodowych musi być równa $62,5/n\alpha$, a $W_{1/2}$ pików anodowych wynosi $62,5/n(1 - \alpha)$.¹³⁹ Na podstawie tych zależności wykazano, że wszystkie procesy redoks wszystkich układów są jednoelektronowe, co odpowiada parze redoks ferrocen/kation ferrocenowy, a współczynniki α wynoszą ok. 0,5, co świadczy, że układy te są symetryczne i odwracalne. Wartości te zostały zebrane w Tabeli 2.

Kinetykę zmodyfikowanych elektrod z osadzoną jedną warstwą lub wieloma warstwami materiału zaabsorbowanymi na powierzchni można badać na podstawie modelu opracowanego przez Lavirona, który opiera się na zmienności woltamperogramów cyklicznych względem szybkości zmiany potencjału (v), co umożliwia określenie czy elektroaktywne grupy są ograniczone powierzchniowo.^{139,140} Na podstawie woltamperogramów cyklicznych otrzymanych dla wszystkich elektrod w roztworze niewodnym zaobserwowano, że różnica pomiędzy potencjałem pików anodowych, a potencjałem pików katodowych (ΔE_p) jest praktycznie nie zmienna wraz ze wzrostem szybkości skanowania, a wartości ΔE_p są nieznacznie większe od zera (Tabela 2). Świadczy to o braku ograniczeń kinetycznych dla tych elektrod. Dodatkowo, zależność pomiędzy natężeniami prądów szczytowych, a szybkością zmiany potencjału elektrody charakteryzuje się liniowością, co jest charakterystyczne dla monowarstw.

Z kolei w środowisku wodnym zaobserwowano, że potencjały szczytowe przesuwają się wraz ze wzrostem szybkości zmiany potencjału elektrody. Na tej podstawie można oszacować homogeniczną stałą szybkości przenoszenia elektronów k_s . W tym celu Laviron opracował dwa przypadki, które są zależne od wielkości ΔE_p . Homogeniczną stałą szybkości przenoszenia elektronów dla układów charakteryzujących się $\Delta E_p > 200/n \text{ mV}$, wyznacza się na podstawie równania (3):

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \alpha(1 - \alpha) \frac{nF\Delta E_p}{2,3RT} \quad (3)$$

gdzie

R – stała gazowa, $R = 8,314 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$,

F – stała Faradaya, $F = 96485 \text{ [C}\cdot\text{mol}^{-1}]$,

T – temperatura absolutna [K].

Z kolei dla układów, gdzie $\Delta E_p < 200/n$ mV, Laviron opracował tabelę z wartościami ΔE_p , które są funkcją parametru m^{-1} , gdzie

$$m = \frac{RTk_s}{F\nu v} \quad (4)$$

Natomiast dopasowanie wielomianowe ($R^2 = 0,9992$) tych danych oblicza się z równania (5):

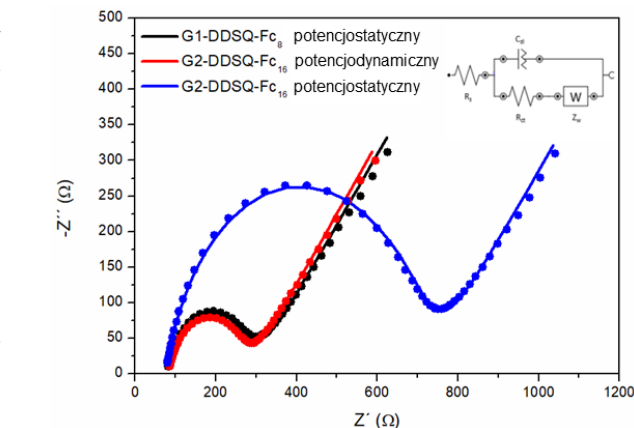
$$m = \frac{F\nu v}{RTk_s} = 0,0003\Delta E_p^2 + 0,0047\Delta E_p + 0,491 \quad (5)$$

Otrzymane elektrody: **G1-DDSQ-Fc₈** modyfikowana potencjostatycznie i **G2-DDSQ-Fc₁₆** modyfikowana potencjodynamicznie charakteryzowały się wartościami $\Delta E_p < 200/n$ mV w przedziale $\nu = 10 - 300$ mV·s⁻¹, natomiast dla **G2-DDSQ-Fc₁₆** modyfikowanej potencjostatycznie $\Delta E_p > 200/n$ mV w zakresie $\nu > 50$ mV·s⁻¹. W Tabeli 2 przedstawiono wartości stałej szybkości przenoszenia elektronów, k_s . Spośród otrzymanych zmodyfikowanych elektrod najlepszymi własnościami charakteryzowała się elektroda modyfikowana **G2-DDSQ-Fc₁₆** otrzymana metodą potencjodynamiczną.

Dodatkowo, na podstawie zależności natężenia prądu szczytowego od szybkości zmiany potencjału elektrody Laviron wykazał, że szczytowe prądy anodowe i katodowe mają cechy liniowości tylko dla dużych i małych ν dla folii wielowarstwowych. Jednak, gdy i_p jest proporcjonalne do ν^x , gdzie x przyjmuje wartość 0,6 to Laviron przewiduje, że folie wielowarstwowe charakteryzują się szybkim przeniesieniem elektronów. Elektrody z filmem **G2-DDSQ-Fc₁₆** wykazały dobrą liniowość zależności pomiędzy szczytowymi prądami anodowymi i katodowymi względem $\nu^{0,6}$ w całym przedziale częstotliwości, a dla filmu **G1-DDSQ-Fc₈** ta zależność wynosiła $\nu^{0,8}$. Na tej podstawie, zgodnie z modelem Lavirona można stwierdzić, że otrzymane zmodyfikowane elektrody charakteryzują się budową wielowarstwową z szybkim przeniesieniem elektronów.

Inną metodą elektrochemiczną zastosowaną do scharakteryzowania zmodyfikowanych elektrod platynowych była elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS), która umożliwia zbadanie szybkości procesów zachodzących na elektrodzie oraz jej powierzchni. Technika ta pozwala na modelowanie granicy faz elektroda-elektrolit przy użyciu obwodu zastępczego składającego się z rezystancji przenoszenia ładunku, która kontroluje kinetykę przenoszenia elektronów (R_{CT}), impedancji Warburga, która reprezentuje dyfuzję jonów z elektrolitu w masie do granicy faz elektrody (W), pojemności międzyfazowej warstwy podwójnej (C_{dl}) i rezystancji elektrolitu (R_s).¹⁴¹ Na podstawie wykresów Nyquista można oszacować wartość R_{CT} i C_{dl} . Wykres ten składa się z dwóch części: półkolistej, której średnica odpowiada wartości R_{CT} oraz części liniowej dla niskich częstotliwości, która jest charakterystyczna dla układów kontrolowanych dyfuzją. W przypadkach chropowatych powierzchni, gdy system odbiega od idealnego zachowania pojemnościowego wprowadza się stały element fazowy CPE, który odzwierciedla niejednorodność warstwy i jest zdefiniowany jako $CPE = A^{-1} (j\omega)^{-n}$, gdzie n – odchylenie granicy faz od modelu Randlesa (wartość pomiędzy 0,5 – 1), A – współczynnik, który staje się równy C_{dl} , gdy $n=1$.

Otrzymane wykresy Nyquista potwierdziły otrzymanie elektrod zmodyfikowanych za pomocą silseskwioxanowych dendrymerów ferrocenowych w wyniku zastosowania obu procedur (Schemat 27). Pod względem kinetyki przenoszenia (o mniejszym R_{CT}) najlepsze wyniki otrzymano dla polimeru utworzonego z **G2-DDSQ-Fc₁₆** otrzymanego potencjodynamicznie, a największe wartości dla warstwy dla tego samego dendrymeru, ale otrzymanego metodą potencjostatyczną. Dodatkowo, na podstawie wyników EIS można obliczyć wartość prądu wymiennego (i_0) (równanie 6) i stałe heterogeniczne przenoszenia elektronów (k^0) (równanie 7), które wyznacza się z następujących równań:



Schemat 27. Wykres Nyquista zmodyfikowanych elektrod w roztworze 0,1 M KCl z 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Linie to dopasowania i symulacje umożliwiające uzyskanie obwodów zastępczych typu Randlesa. Wstawka przedstawia model obwodu zastępczego uzyskany w wyniku dopasowania i symulacji danych EIS.

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \quad (6)$$

$$i_0 = nFAk^0C \quad (7)$$

gdzie

R – stała gazowa, $R = 8,314 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$,

T – temperatura bezwzględna [K],

F – stała Faradaya, $F = 96485 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}]$,

C – stężenie substancji elektroaktywnej $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}]$,

A – powierzchnia elektrody $[\text{cm}^2]$.¹⁴²

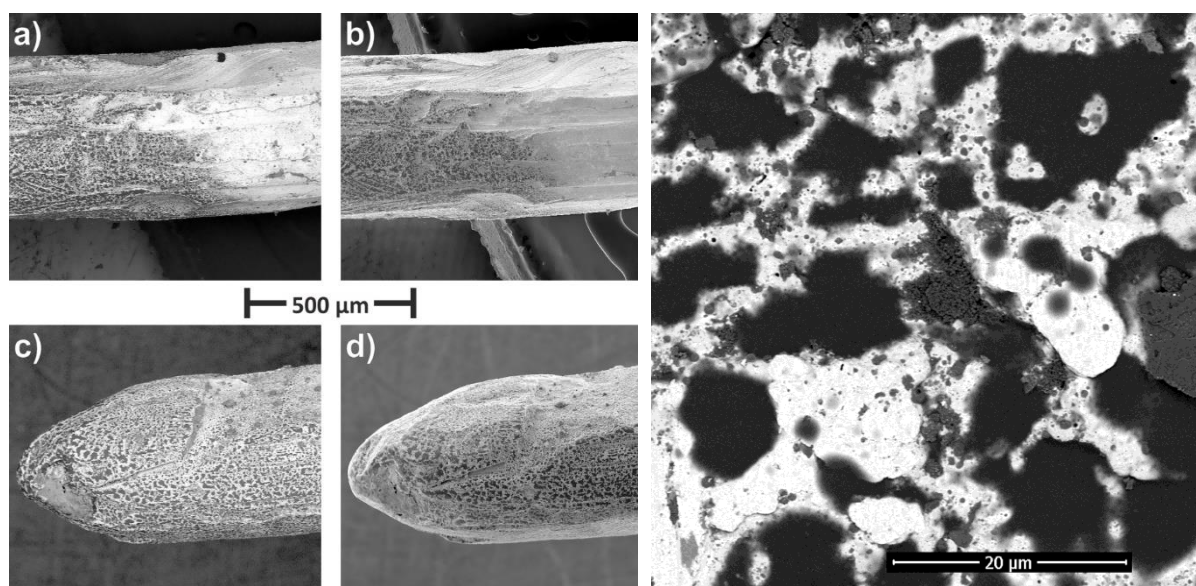
Tabela 3 przedstawia wszystkie wyniki otrzymane na podstawie analizy EIS w porównaniu z niezmodyfikowaną elektrodą platynową.¹⁴³ Ponownie, najlepsze wartości przewodzące i kinetyczne uzyskano dla elektrody zmodyfikowanej przy użyciu **G2-DDSQ-Fc₁₆** metodą potencjodynamiczną.

Tabela 3. Wyniki EIS dla trzech typów zmodyfikowanych elektrod.

Elektroda	R_{ct} (Ω)	CPE (μF)	n	i_0 (μA)	k^0 (cm s^{-1})	X^2
Niezmodyfikowana ¹⁴³	32	4,29	0,829	791	$1,17 \times 10^{-2}$	-
Potencjostatycznie G1-DDSQ-Fc₈	214	11,00	0,834	132	$2,34 \times 10^{-6}$	0,0095
Potencjodynamicznie G2-DDSQ-Fc₁₆	194	9,48	0,843	144	$2,53 \times 10^{-6}$	0,0025
Potencjostatycznie G2-DDSQ-Fc₁₆	643	5,40	0,862	42,4	$7,29 \times 10^{-7}$	0,0056

Zarówno woltamperometria cykliczna, jak i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna wykazały tworzenie się wielowarstwowych polimerów na elektrodach platynowych. W związku z czym

zbadano morfologię elektrod Pt zmodyfikowanych za pomocą **G1-DDSQ-Fc₈** i **G2-DDSQ-Fc₁₆** z wykorzystaniem techniki skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Elektrody przygotowano poprzez elektrolizę o kontrolowanym potencjale (metoda potencjostatyczna – $E = 1,0$ V przez 5 min) i powtarzania cykli (metoda potencjodynamiczna – 20 cykli w zakresie potencjałów 0,0 – 1,0 V). W obu przypadkach obserwowano całkowite pokrycie powierzchni platyny folią o znacznej grubości. Dodatkowo, Schemat 28 przedstawia część drutu Pt, którego prawa strona nie była zanurzona w roztworze ferrocenowego dendrymeru silseskwioksanowego, a lewa strona – była zanurzona, co pokazuje utworzoną powłokę. Na podstawie obrazów uzyskanych za pomocą detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) i różnicy w jasności pikseli, która jest powiązana z masą atomową jąder osadzonych atomów, można wyraźnie rozróżnić obrazy czystej platyny (jasne) od obszarów platyny pokrytej warstwą dendrymeru. Powłoka na elektrodzie nie jest gładka i jednolita, ma nieregularną, ziarnistą powierzchnię z porami o średnicy przekroju poprzecznego od kilku mikrometrów do 20 μm (Schemat 29).



Schemat 28. Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego drutów Pt zmodyfikowanych przez **G1-DDSQ-Fc₈** przy użyciu metody kontrolowanego potencjału przy $E = 1,0$ V przez 5 min: (a i c) obrazy uzyskane z wykorzystaniem detektora BSE (elektronów wstecznie rozproszonych) oraz (b i d) detektora SE (elektronów wtórnych).

Schemat 29. Powiększenie obrazu skaningowej mikroskopii elektronowej uzyskanego z wykorzystaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych BSE drutu Pt zmodyfikowanego przez **G1-DDSQ-Fc₈**.

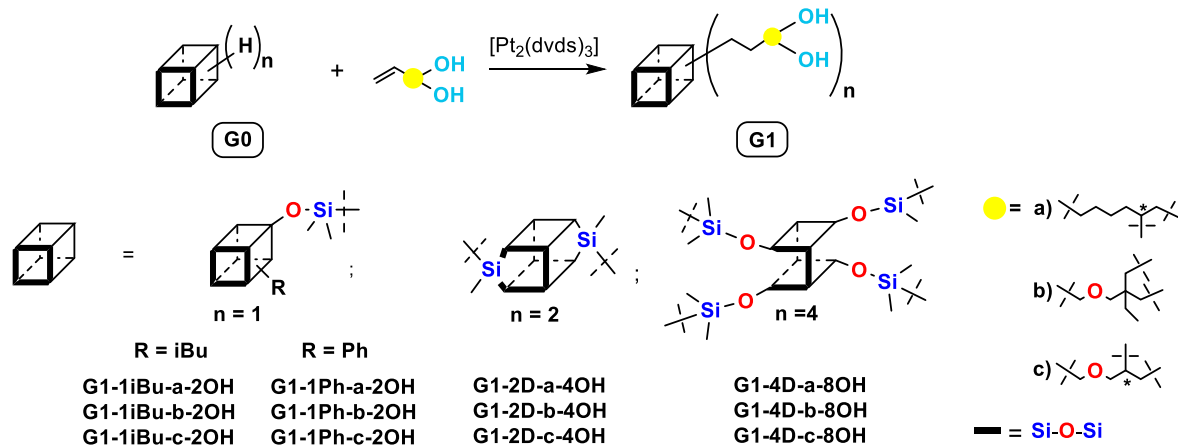
W pracy **P3** otrzymano dwa ferrocenowe dendrymery o rdzeniu silseskwioksanowym typu double-decker o generacji G1 i G2 z wydajnością w zakresie 60 – 74%. Wykazały one wysoką stabilność termiczną oraz ciekawe właściwości elektrochemiczne. Oba dendrymery mają taką samą strukturę rdzenia, a ich elektroaktywność jest zależna wyłącznie od obecności i ilości grup ferrocenowych, jak i sposobu przygotowania oraz przeprowadzenia procesu elektrolizy.

3.4 Synteza i charakterystyka poliolowych dendrymerów silseskwioksanowych (P4).

W publikacji **P4** skupiono się na otrzymaniu dendrymerów z różnymi rdzeniami silseskwioksanowym, o różnej generacji i zawierających różną ilość jednostek poliolowych. Realizowane badania zostały podzielone na 3 etapy:

- 1) synteza dendrymerów o generacji G1 z grupami hydroksylowymi oraz opracowanie wydajnej metody ich oczyszczania;
- 2) optymalizacja warunków reakcji do otrzymania dendrymerów o generacji G1.5 z ugrupowaniem -O-Me₂Si-H;
- 3) synteza dendrymerów poliolowych o generacji G2.

Do zamierzonego celu wykorzystano wodorowe (zawierające wiązanie/a Si-H) pochodne silseskwioksanu typu T₈ z izobutyłowymi¹⁴⁴ i fenyłowymi grupami inertnymi oraz oba rodzaje silseskwioksanu typu double-decker, tj. układ di- i tetrafunkcyjny.^{22,145} W pierwszym etapie badań wykorzystano proces hydrosililowania pochodnych wodorowych z różnymi olefinami zawierającymi w swojej strukturze grupy hydroksylowe, tj. 7-okten-1,2-diol (olefina **a**), 2-(allyloksymetylo)-2-etylo-1,3-propanediol (olefina **b**), 3-allyloksy-1,2-propanediol (olefina **c**) różniącymi się: długością łańcucha alifatycznego (olefina **a** – C8, **b** – C6, **c** – C6), obecnością asymetrycznego atomu węgla (olefina **a** i **c**) oraz dodatkowym atomem tlenu w łańcuchu alifatycznym (olefina **b** i **c**) (Schemat 30). Do przeprowadzenia reakcji zastosowano 10% nadmiar olefiny oraz 10⁻⁴ równoważnika molowego katalizatora Karstedt'a na jedną grupę reaktywną Si-H w strukturze silseskwioksanu. Reakcje prowadzono w 95 °C przez 24 godziny.^{114,118,119} Ze względu na wykorzystanie wodorowych pochodnych silseskwioksanów, postęp reakcji można było obserwować z wykorzystaniem techniki FT-IR, poprzez analizę zaniku pasm rozciągających od wiązania Si-H przy $\bar{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$.



Schemat 30. Ogólny schemat reakcji otrzymania poliolowych dendrymerów silseskwioksanowych o generacji G1 z wykorzystaniem reakcji hydrosililowania.

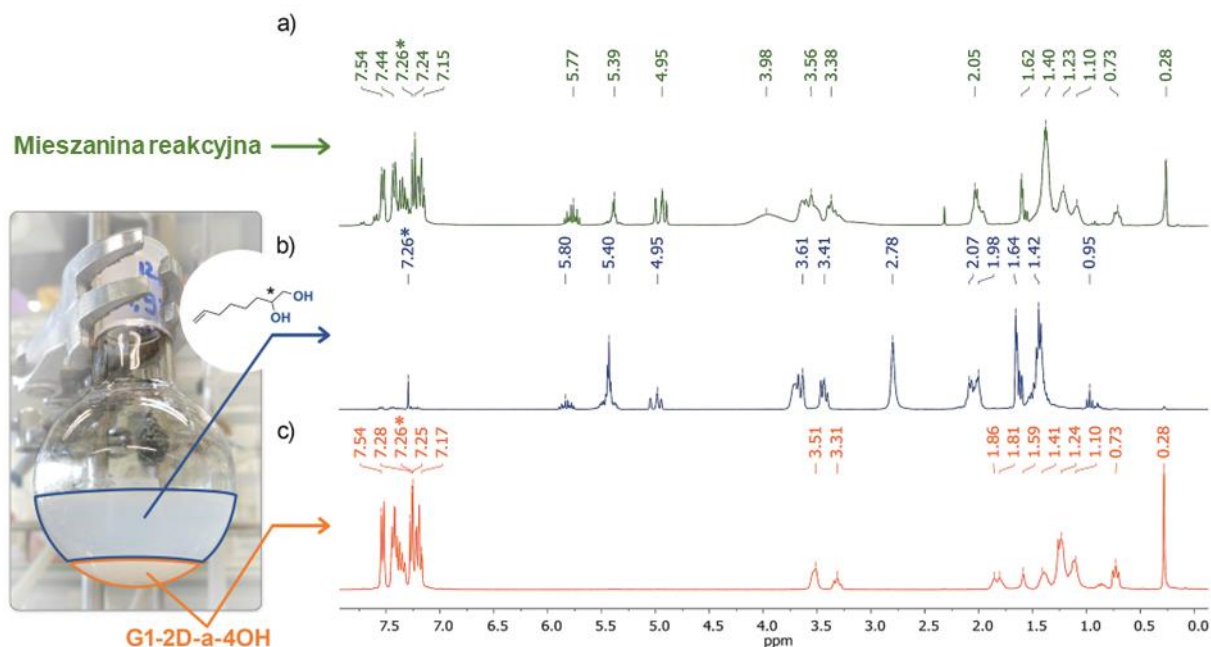
Otrzymane związki miały posłużyć jako reagenty do dalszego wykorzystania, powiększenia ich generacji. Ze względu na wcześniejsze doświadczenia z procesami izolacji i oczyszczania silseskwioksanów o różnych rdzeniach temat ten także okazał się wyzwaniem. W tym przypadku konieczne było usunięcie pozostałości katalizatora Karstedt'a oraz nadmiaru olefiny. Popularną metodą na usunięcie pozostałości po użyciu [Pt₂(dvds)₃] jest zastosowanie kolumny chromatograficznej z krzemionką i chloroformem jako eluentem.^{114,118} Jednakże, ze względu na obecność grup

hydroksylowych w strukturze silseskwioxanów, które wykazują powinowactwo do krzemionki, nie można było zastosować tej metody. Zweryfikowano modyfikacje tej procedury w postaci innego wypełnienia kolumn (krzemionka modyfikowana trietyloaminą,¹⁴⁶ celit), jak i fazy ruchomej (toluen, chloroform). Najbardziej optymalną metodą oczyszczania syntezowanych nowych układów było zastosowanie celitu jako fazy stacjonarnej oraz chloroformu jako eluentu.

W następnym etapie konieczne było pozbycie się nadmiaru olefiny. Proces oczyszczania rozbudowanych układów silseskwioxanowych, jak już wykazano we wcześniejszych rozdziałach (3.1, 3.2), jest istotnym aspektem wymagającym indywidualnego podejścia ze względu na różnice w strukturze rdzenia czy ilości grup funkcyjnych. W tym przypadku opracowano trzy metody oczyszczania dendrymerów od nadmiaru olefiny wykorzystanej jako reagenta do syntezy. Efektywną metodą oczyszczania dendrymerów opartych na silseskwioxanie typu double-decker była **Metoda I** polegająca na przygotowaniu mieszaniny surowego produktu w MeOH : DCM w stosunku 2 : 1, do której dodano wody w celu rozdzielenia faz. Schemat 31 przedstawia zestawienie widm ¹H NMR dla:

- mieszaniny poreakcyjnej **G1-2D-a-4OH** (Schemat 31a),
- fazy wodnej (Schemat 31b), w której znajduje się olefina oraz
- fazy organicznej z czystym produktem **G1-2D-a-4OH** (Schemat 31c).

Dla układów zawierających większą ilość grup hydroksylowych (**G1-4D-a-8OH**, **G1-4D-b-8OH**, **G1-4D-c-8OH**) należało zatężyć warstwę wodno-metanolową oraz dodać dodatkową ilość DCM w celu separacji faz. **Metoda I** jest podobna do ekstrakcji, która również była weryfikowana dla układów dendrytycznych o rdzeniu iBu₇T₈, jednak wymagało to zatężenia warstwy wodnej w celu odzyskania produktu.



Schemat 31. Porównanie widm ¹H NMR: a) mieszaniny poreakcyjnej **G1-2D-a-4OH**, b) warstwy wodnej, c) warstwy organicznej podczas oczyszczania. *) Referencyjna linia rezonansowa CDCl₃.

Metoda I okazała się być nieskuteczna do oczyszczania związków o rdzeniu fenyłowym typu T₈, ze względu na wysoką gęstość funkcjonalizowanych olefin (od 0,941 do 1,068 g/ml), które osadzały się na wytrąconym związku w MeOH. Dlatego realizowano badania z wykorzystaniem procesu wytrącania

produktu w wybranym rozpuszczalniku, w którym olefina byłaby rozpuszczalna. W toku badań weryfikowano użycie metanolu oraz acetonitrylu (MeCN), jako znanych rozpuszczalników do wytrącenia silseskwioxanów. Dość dobre rezultaty uzyskano dla MeCN, który charakteryzuje się niższym indeksem polarności (6,2) w porównaniu do metanolu (6,6). Metoda ta została oznaczona jako II. Jednakże wydajności uzyskane dla badanych układów tą metodą były niskie, w zakresie 12 – 36% (Tabela 4). Dlatego postanowiono zastosować dwukrotnie **Metodę I**, w celu usunięcia znacznej ilości olefiny w początkowym etapie z wykorzystaniem bardziej polarnego rozpuszczalnika (MeOH), a następnie zastosowano **Metodę II**, tj. wytrącenie w MeCN. Połączenie tych dwóch metod, w efekcie zwiększyło wydajność reakcji do 47%, a procedurę oznaczono jako **Metoda III**.

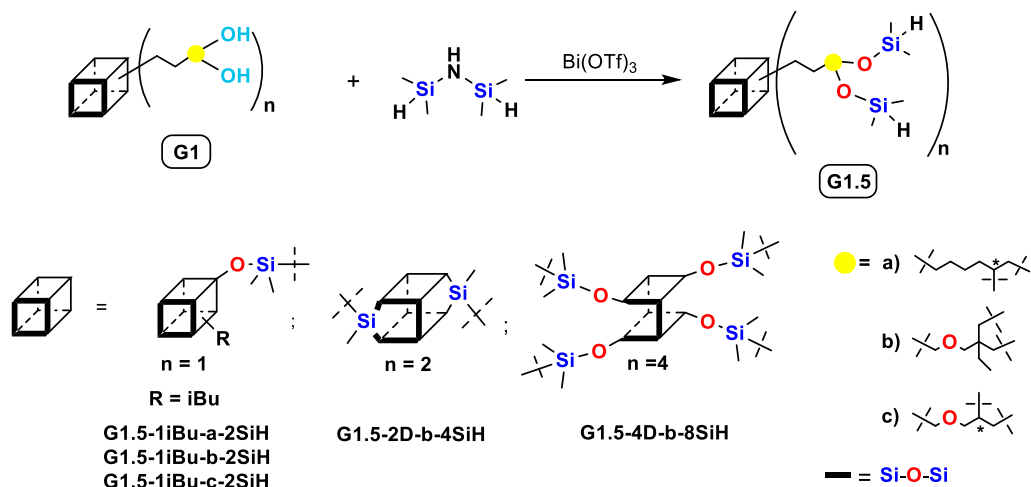
Metoda II również została zastosowana do oczyszczania układów dendrytycznych opartych na izobutylowych rdzeniach silseskwioxanowych typu T₈ w celu porównania metod. Niestety, ta metoda wykazała mniejsze wydajności w stosunku do **Metody I** dla tych związków, co może być spowodowane różnicą w rozpuszczalności jaką wykazują związki (inertne grupy iBu vs Ph). Wyniki zebrano w postaci Tabeli 4. **Metoda II** nie mogła być także zastosowana dla układów o rdzeniach DDSQ, ze względu na ich rozpuszczalność w MeCN, co było spowodowane większą ilością grup alifatycznych i hydroksylowych w ich strukturze.

Tabela 4. Wydajność poszczególnych produktów w zależności od zastosowanej metody oczyszczania dendrymerów silseskwioxanowych typu T₈.

Skrót produktu	Metoda izolacji		
	Metoda I [%]	Metoda II [%]	Metoda III [%]
G1-1iBu-a-2OH	92	82	*
G1-1iBu-b-2OH	84	81	*
G1-1iBu-c-2OH	96	65	*
G1-1Ph-a-2OH	-	12	43
G1-1Ph-b-2OH	-	24	47
G1-1Ph-c-2OH	-	36	10

* nie weryfikowano

Kolejnym etapem badań była modyfikacja grup hydroksylowych w celu otrzymania układów dendrytycznych o generacji G1.5 z nowym ugrupowaniem -O-Me₂Si-H (Schemat 32). Podstawową metodą modyfikacji grup hydroksylowych jest ich deprotonacja połączona z następczą substytucją nukleofilową czynnikiem silylowym. W ramach przeprowadzonych badań zweryfikowano kilka czynników deprotonujących, m.in. *n*-butylolit (*n*-BuLi), wodorek potasu (KH), wodorek sodu (NaH), a do następczej substytucji wykorzystano chlorodimetylosilan. Jednakże w toku prac nie uzyskano satysfakcjonujących rezultatów dla tej ścieżki syntetycznej, pozwalającej na jej wykorzystanie w dalszych badaniach.



Schemat 32. Ogólny schemat reakcji otrzymania dendrymerów silseskwioxanowych o generacji G1.5 z wykorzystaniem reakcji *O*-silylowania.

Inną metodą na blokowanie grup -OH jest reakcja z bis(trimetylosililo)amidkiem potasu (**KHMDS**) lub 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanem (**HMDS**). Ze względu na główne założenie badań, jakim było otrzymanie nowego, reaktywnego ugrupowania -O-Me₂Si-H, zastosowano 1,1,3,3-tetrametylodisilazan (**TMDS**). Modyfikacja **G1-1iBu-a-2OH** w obecności 1 ml **TMDS** oraz toluenu (15 μl) prowadzona była przez 24 godziny w 100 °C. Postęp reakcji był monitorowany za pomocą techniki FT-IR poprzez obserwowanie zaniku pasma $\bar{\nu} = 3371 \text{ cm}^{-1}$ od grupy hydroksylowej oraz pojawienia się pasm przy $\bar{\nu} = 2118$ oraz $\bar{\nu} = 904 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadających powstającemu wiązaniu Si-H. Widmo ²⁹Si NMR przedstawiło trzy nowe linie rezonansowe przy 6,22, 6,06, 4,43 ppm odpowiadające nowym atomom krzemu typu M z ugrupowań -CH-O-Me₂Si-H and -CH₂-O-Me₂Si-H. Dwa sygnały przy 6,22 oraz 6,06 ppm pochodzą od atomów krzemu przy asymetrycznym atomie węgla, co świadczy o powstaniu mieszaniny diastereoizomerów.

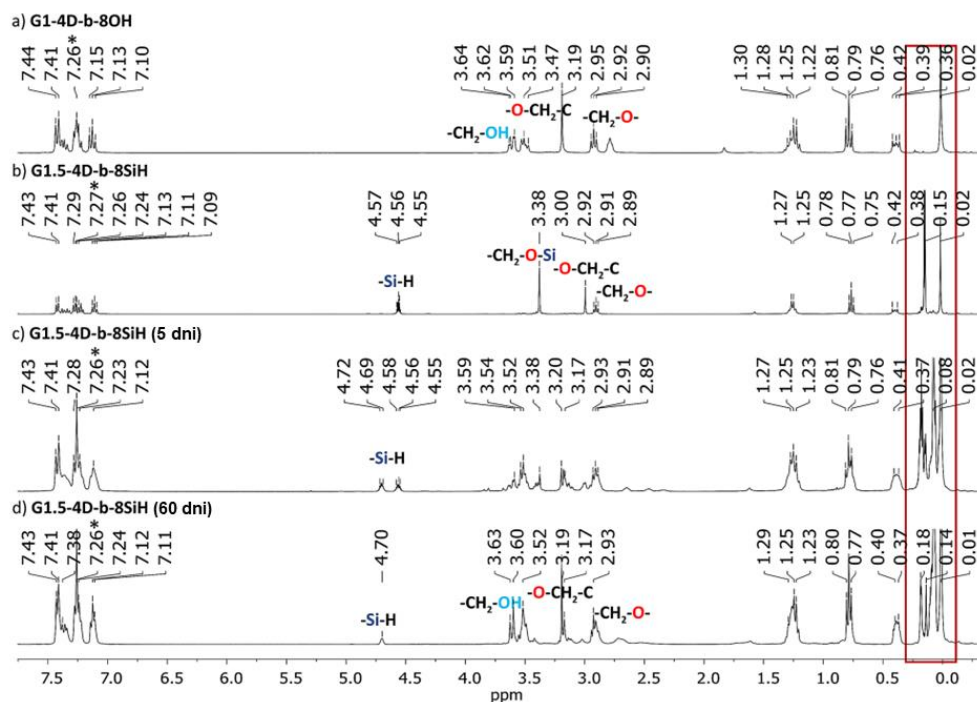
W związku z powyższym postanowiono wykorzystać procedurę katalityczną. W literaturze można znaleźć kilka metod, które umożliwiają przeprowadzenie reakcji *O*-silylowania. Może ona zachodzić, m.in. pomiędzy:

- silanolem a winylotriorganosilanem w obecności kompleksu rutenu ([RuHCl(CO)(PCy₃)₂]),¹⁴⁷
- silanolem a 2-metyloalilosilanem z wykorzystaniem trifluorometanosulfonianu skandu(III) [Sc(OTf)₃] lub Nafionu,^{33,148}
- silanolem a disilazanem w obecności trifluorometanosulfonianu bizmutu(III) [Bi(OTf)₃] lub też jego braku.¹⁴⁹

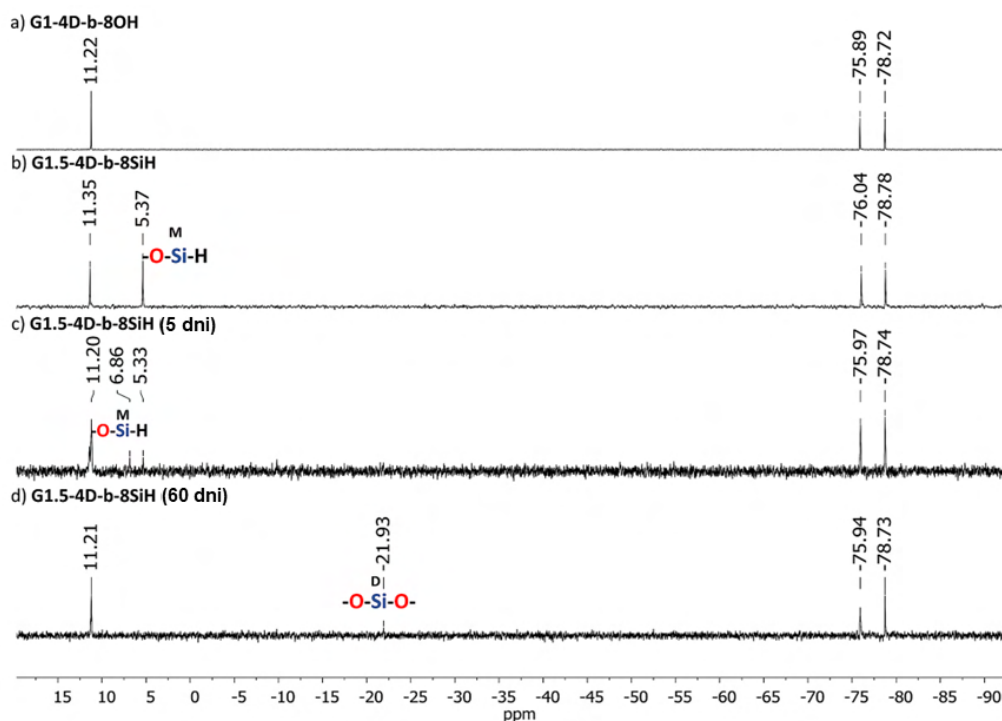
W literaturze również można znaleźć informacje o silylowaniu grupy hydroksylowej z wykorzystaniem disilazanu w obecności Bi(OTf)₃, jako katalizatora. Jego wykorzystanie zostało pokazane dla niskocząsteczkowych układów krzemoorganicznych przez prof. Hreczycho i współpracowników. To łagodna metoda silylowania, umożliwiająca szybkie wprowadzenie blokady grupy hydroksylowej, która może zawierać ugrupowania zarówno reaktywne, jak i niereaktywne przy atomie Si.^{149,150} W związku z tym postanowiono zbadać możliwości jej wykorzystania do modyfikacji układów dendrytycznych o generacji G1. Po zweryfikowaniu stechiometrii reagentów, najbardziej korzystna dla układów o rdzeniu silseskwioxanowym typu T₈ z izobutyłowymi inertnymi podstawnikami była: [G1] : [TMDS] : [Bi(OTf)₃] = 1 : 8 : 0,04 (G1 = **G1-1iBu-a-2OH**,

G1-1iBu-b-2OH, G1-1iBu-c-2OH). Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Proces oczyszczania polegał na przesączeniu mieszaniny reakcyjnej przez filtr strzykawkowy (0,2 μm), a następnie odparowaniu rozpuszczalników i przemyciu osadu MeCN, w celu usunięcia niecałkowicie przereagowanego substratu (**TMDS**). Otrzymano nowe układy dendrytyczne o generacji G1.5 z wydajnością w zakresie 72 – 82%, które zostały scharakteryzowane spektroskopowo. Opracowane warunki reakcji zostały przeniesione na otrzymanie hantlowych dendrymerów o rdzeniu DDSQ. W celu syntezy **G1.5-2D-b-4SiH** oraz **G1.5-4D-b-8SiH** zastosowano odpowiednie stechiometrie reagentów: $[\text{G1-2D-b-4OH}] : [\text{TMDS}] : [\text{Bi}(\text{OTf})_3] = 1 : 16 : 0,08$ oraz $[\text{G1-4D-b-8OH}] : [\text{TMDS}] : [\text{Bi}(\text{OTf})_3] = 1 : 32 : 0,16$. Jednakże, pojawiły się problemy w przypadku oczyszczania produktu **G1.5-2D-b-4SiH**, ponieważ charakteryzuje się on bardzo dobrą rozpuszczalnością w MeCN, *n*-heksanie, THF, CHCl_3 oraz DCM. Może być to spowodowane obecnością długich łańcuchów alifatycznych przy zamkniętym rdzeniu DDSQ. Widma NMR potwierdzają otrzymanie produktu **G1.5-2D-b-4SiH**, ale z zanieczyszczeniami, których nie można było usunąć na tym etapie prac. Ciekawą obserwacją był fakt, jak duży wpływ ma na właściwości fizykochemiczne sam rodzaj rdzenia układów dendrytycznych. W przypadku otwartego rdzenia DDSQ, związek **G1.5-4D-b-8SiH**, pomimo większej ilości łańcuchów alifatycznych niż w **G1.5-2D-b-4SiH**, nie wykazywał tak dużej rozpuszczalności w MeCN, co umożliwiło jego oczyszczanie z użyciem tego rozpuszczalnika.

W trakcie realizacji prac badawczych zaobserwowano wrażliwość wybranych dendrymerów na czynniki otoczenia, co wiązało się z ich zmniejszoną stabilnością w czasie. Można to było zaobserwować poprzez wykonanie widm ^1H i ^{29}Si NMR i obserwację zaniku linii rezonansowych od wiązania Si-H. W związku z powyższym wybrano dendrymer **G1.5-4D-b-8SiH** i postanowiono sprawdzić jego stabilność poprzez wykonanie widm NMR w odpowiednich odstępach czasowych, tj. po 5 i 60 dniach. Schemat 33 przedstawia porównanie widm analizy ^1H NMR substratu **G1-4D-b-8OH**, **G1.5-4D-b-8SiH** zaraz po reakcji, po 5 i 60 dniach. Już po 5 dniach można zaobserwować pojawienie się dodatkowych linii rezonansowych w zakresie 4,69 – 4,72 ppm sugerujące pojawienie się niecałkowicie podstawionego produktu z wolnymi grupami -OH. Dodatkowo, pojawiły się nowe sygnały w zakresie 0,01 – 0,18 ppm świadczące o powstaniu nowych grup metylowych oraz w zakresie 2,90 – 3,64 ppm obserwowane są dodatkowe sygnały, które mogą odpowiadać grupom znajdującym się w substracie **G1-4D-b-8OH**. W analogiczny sposób analizowano widma ^{29}Si NMR (Schemat 34). Po 5 dniach zarejestrowano dodatkową linię rezonansową przy 6,86 ppm, która sugeruje pojawienie się niecałkowicie podstawionego produktu. Natomiast po 60 dniach, nie obserwujemy sygnałów od atomów krzemu typu M od ugrupowania -O-Me₂Si-H przy wartościach 5,33 oraz 6,86 ppm. Pojawiła się linia rezonansowa przy -21,93 ppm, która odpowiada atomowi krzemu typu D.¹⁵¹ Analiza widm NMR wykonanych w interwałach czasowych może potwierdzić niestabilność nowej grupy sililowo-eterowej (C-O-Si-H) w dendrymerach G1.5. Jest to prawdopodobnie spowodowane rozerwaniem wiązania C-O-Si- pod wpływem wilgoci znajdującej się w powietrzu, z jednoczesnym odtworzeniem się substratu hydroksylowego i powstania polisiloksanu.¹⁵¹ Stabilność wiązania C-O-Si można by zwiększyć poprzez wyeliminowanie grup alifatycznych sąsiadujących z -OH i wprowadzenie pierścienia fenylowego w to miejsce.¹⁵²



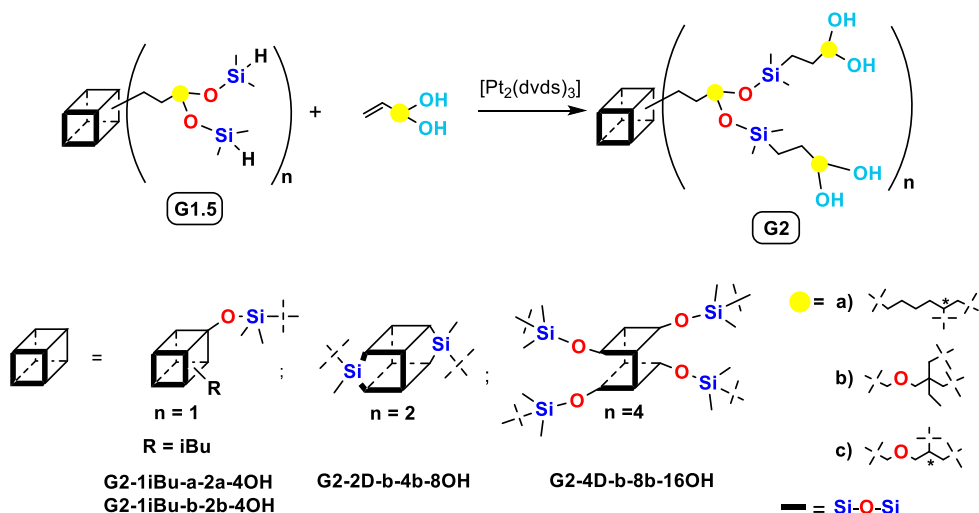
Schemat 33. Porównanie wybranego zakresu widm ^1H NMR: a) G1-4D-b-8OH, b) G1.5-4D-b-8SiH, c) G1.5-4D-b-8SiH (5 dni), d) G1.5-4D-b-8SiH (60 dni). *) Referencyjna rezonansowa linia CDCl_3 .



Schemat 34. Porównanie wybranego zakresu widm ^{29}Si NMR: a) G1-4D-b-8OH, b) G1.5-4D-b-8SiH, c) G1.5-4D-b-8SiH (5 dni), d) G1.5-4D-b-8SiH (60 dni).

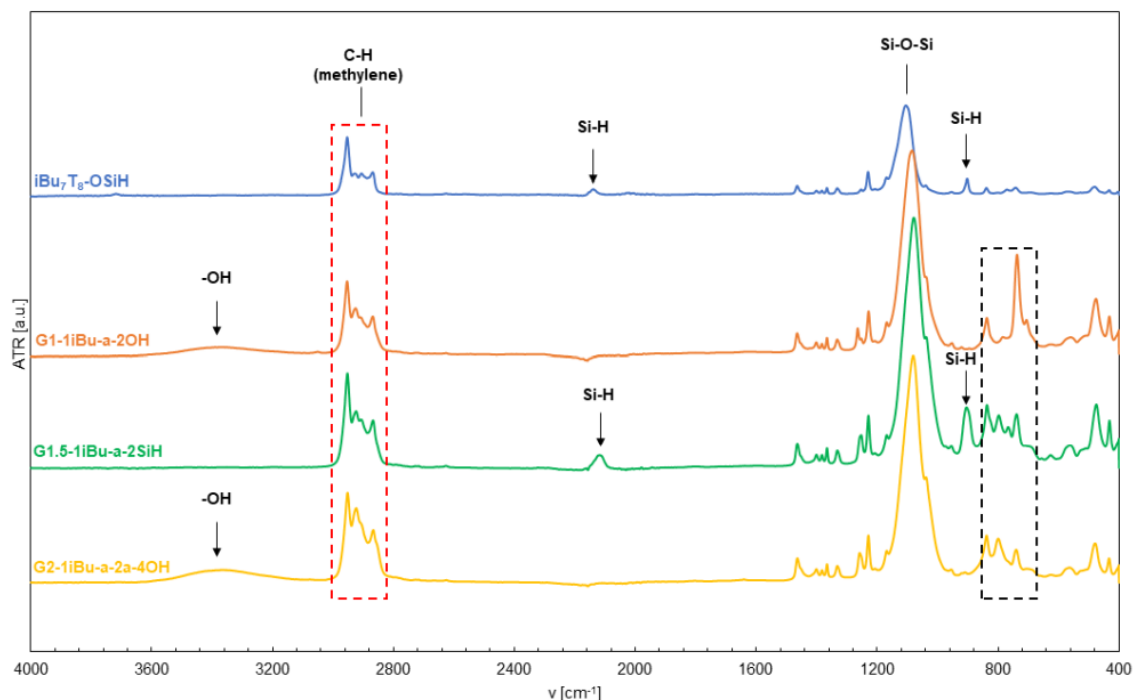
Trzecim etapem realizowanych badań w ramach opracowania ścieżki syntetycznej otrzymania polioliowych układów dendrytycznych była modyfikacja dendrymerów o generacji G1.5, z reaktywnym

wiązaniem Si-H poprzez reakcję hydrosylilowania z odpowiednią olefiną (olefina **a**, **b** oraz **c**) zawierającą ugrupowanie diolowe, w celu otrzymania związków o generacji G2 (Schemat 35). Zarówno nadmiar olefiny, rodzaj i ilość katalizatora na jedną grupę reaktywną w strukturze silseskwioksanu, jak i czas i temperatura prowadzenia procesu była analogiczna do opisanej przy etapie I, czyli 1,1 równoważnika molowego olefiny i 10^{-4} równoważnika molowego katalizatora Karstedt'a na jedną grupę reaktywną i reakcja prowadzona była przez 24 godziny w temperaturze 95 °C. W toku prac dowiedziono, że najbardziej efektywną metodą oczyszczania uzyskanych produktów dendrymerycznych była **Metoda I**, która związana była z przygotowaniem mieszaniny surowego produktu w MeOH : DCM w stosunku 2 : 1, do której dodano wody w celu rozdzielania faz. Otrzymane związki zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo. Należy podkreślić, że analiza widm ^1H i ^{29}Si NMR tych związków była utrudniona, ze względu na ich podobieństwo do dendrymerów o generacji G1 z otrzymanych w wyniku reakcji z tymi samymi olefinami, np. **G1-1iBu-a-2OH** oraz **G2-1iBu-a-2a-4OH**. W tym przypadku analiza ^{13}C NMR oraz FT-IR umożliwiła jednoznaczne potwierdzenie otrzymania dendrymerów o generacji G2. Na widmie ^{13}C NMR obserwowane były przesunięcia sygnałów od grup metylowych z -1,44, -1,41, -0,68 i -0,53 ppm na -0,96, 0,35 oraz 1,20 ppm dla związku **G2-1iBu-a-2a-4OH**.



Schemat 35. Schematyczne przedstawienie syntezy polioliowych dendrymerów o rdzeniu silseskwioksanowych o generacji G2 z wykorzystaniem reakcji hydrosylilowania.

Dodatkowo, widmo FT-IR przedstawia pojawienie się pasma $\bar{\nu} = 3368 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadającej grupie hydroksylowej. Jednakże, największe zmiany obserwowane są w zakresie $\bar{\nu} = 700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, tzw. obszarze „*finger print*” (ang.), pomiędzy widmami uzyskanymi dla **G1-1iBu-a-2OH** oraz **G2-1iBu-a-2a-4OH** (Schemat 36). Zmiany te są spowodowane występowaniem dodatkowych drgań zginających w płaszczyźnie grup -OH, -CH₂-, -CH₃. Jest to jednoznaczne potwierdzenie otrzymania stabilnego na powietrzu dendrymeru o generacji G2.



Schemat 36. Porównanie widm FT-IR wyizolowanych produktów: **iBu₇T₈-OSiH** (niebieskie), **G1-1iBu-a-2OH** (pomarańczowe), **G1.5-iBu-a-2SiH** (zielone) i **G2-1iBu-a-2a-4OH** (żółte). Prostokątna ramka odpowiada pasmom drgań zginających w płaszczyźnie grup (ρ) -OH, -CH₂-, CH₃.

Układy o generacji G2 w swojej strukturze posiadają więcej łańcuchów alifatycznych, które wpływają na ich właściwości fizykochemiczne i można zaryzykować stwierdzenie, że są one w dużej mierze zbliżone do właściwości stosowanych olefin. Dlatego utrudniony jest proces oczyszczania dendrymerów o generacji G2 z nadmiaru stosowanej w reakcji olefiny, ze względu na wzajemne podobieństwo obu związków w rozpuszczalności. Można to zaobserwować podczas porównania wydajności **G2-1iBu-a-2a-4OH**, której wydajność wynosi 38%, a dla układu bardziej rozbudowanego **G2-4D-b-2b-16OH** ta wydajność jest niemal 2-krotnie mniejsza (20%).

Podczas poszukiwań odpowiednich metod oczyszczania obserwowano zróżnicowaną rozpuszczalność poszczególnych układów dendrytycznych w wybranych rozpuszczalnikach. W zawiązku z czym postanowiono zbadać rozpuszczalność wybranych związków (po dwa przykłady z każdego typu rdzenia: iBu₇T₈, di-DDSQ oraz tetra-DDSQ) w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych: DCM, Et₂O, THF, toluen, MeOH, MeCN i *n*-heksan. Wybrane układy dendrytyczne oprócz różnych rdzeni, różniły się podstawnikiem diolowym: dodatkowym atomem tlenu w łańcuchu alifatycznym (**b**) albo jego brakiem (**a**). Oprócz tego wybrano jeden najbardziej rozbudowany związek **G2-4D-b-2b-16OH** charakteryzujący się największą ilością grup hydroksylowych (16 grup) z dodatkowymi atomami tlenu w łańcuchach alifatycznych. Analizowano próbki o masie 20 mg, które bardzo dobrze rozpuszczały się w DCM, Et₂O, THF, toluenie w zakresie 15 – 102 μ l. Układy dendrytyczne o rdzeniu iBu₇T₈, tj. **G1-1iBu-a-2OH** oraz **G1-1iBu-b-2OH** są rozpuszczalne w *n*-heksanie (28 – 40 μ l) ze względu na inertne podstawniki przy rdzeniu, ale nie są rozpuszczalne w MeOH oraz MeCN, pomimo obecności hydrofilowych podstawników -OH. Natomiast, ciekawe zachowanie zaobserwowano dla dendrymerów z rdzeniem DDSQ. Związki te charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością zarówno w MeOH i MeCN ze względu na większą ilość grup



hydroksylowych oraz dodatkowe atomy tlenu w łańcuchach alifatycznych (275 – 3850 μ l) pomimo, że te rozpuszczalniki są stosowane przeważnie do oczyszczania układów DDSQ poprzez wytrącanie. Dodatkowo, **G2-4D-b-8b-16OH** charakteryzował się bardzo dobrą rozpuszczalnością w tych rozpuszczalnikach (60 – 137 μ l).

W ramach pracy **P4** zostało przedstawione indywidualne podejście do syntezy poliolowych układów dendrytycznych na drodze opracowanego szlaku syntetycznego w oparciu o sekwencję reakcji hydrosililowania, *O*-silylowania oraz ponownego hydrosililowania. Otrzymano łącznie 21 układów dendrytycznych o generacjach G1 (wydajność 36 – 96%), G1.5 (wydajność 72 – 85%) oraz G2 (wydajność 18 – 39%) z rdzeniami silseskwioksanowymi, z których 18 związków jest nieznanymi w literaturze. Podczas prowadzonych badań obserwowany był znaczny wpływ zarówno samego typu rdzenia, jak i rodzaju i ilości podstawników organicznych na właściwości fizyczne (postać, rozpuszczalność) i chemiczne (reaktywność w procesie hydrosililowania i *O*-silylowania) otrzymanych związków. Przedstawione badania były realizowane w ramach MiniGrantu doktoranckiego pt.: *”Poliolowe układy dendrytyczne na bazie rdzeni silseskwioksanowych”* w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza*, konkurs 17, zadanie 02 – Wsparcie procesu aplikacji grantowych: merytoryczne, techniczne i językowe; nr wniosku 017/02/SNS/0001.

4. Podsumowanie i wnioski

Celem badań prowadzonych w ramach dysertacji doktorskiej było zaprojektowanie oraz otrzymanie nowych układów dendrytycznych o rdzeniach silseskwioksanowych z szczególnym uwzględnieniem silseskwioksanów typu T₈ z izobutyłowymi i fenyłowymi grupami inertnymi oraz di- i tetrafunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker.

Do najważniejszych osiągnięć pracy należą:

1) Otrzymanie winylo- i chlorometyleno-podstawionych silseskwioksanów jako rdzeni dendrymerów (P1).

- Opracowanie warunków syntezy, izolacji i przeprowadzenie charakterystyki pięciu winylopodstawionych układów dendrytycznych o generacji G1 otrzymanych w wyniku reakcji kondensacji.
- Uzyskanie nowego, nieznanego w literaturze układu silseskwioksanu typu double-decker z jednostronnie domkniętą krawędzią (**semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**).
- Określenie po raz pierwszy struktur krystalicznych związków **DDSQ-t(OSiVi₃)** oraz **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** za pomocą rentgenografii strukturalnej przez prof. dr hab. Macieja Kubickiego.
- Opracowanie indywidualnych warunków reakcji hydrosililowania (rodzaj katalizatora i temperatura prowadzenia reakcji) w celu otrzymania dendrymerów o generacji G1.5: **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **PhT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃** oraz **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃**, zależnych od typu rdzenia, grup inertnych i ilości grup funkcyjnych.
- Zbadanie rozpuszczalności otrzymanych dendrymerów o generacji G1 i G1.5 w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych: DCM, THF, Et₂O, toluen, MeOH, MeCN, *n*-heksan.

Publikacja **P1** stanowi pierwsze doniesienie literaturowe o układach dendrytycznych z rdzeniem DDSQ.

2) Synteza silseskwioksanowych układów dendrytycznych o ramionach karbosilanowych (P2).

- Weryfikacja umiejscowienia wiązania Si-H i Si-HC=CH₂ w reagentach na selektywne otrzymanie produktu β -addycji w reakcji hydrosililowania.
- Opracowanie indywidualnych warunków syntezy karbosilanowych dendrymerów o rdzeniach silseskwioksanowych, w odniesieniu do stosowanego czynnika redukującego:
 - dla układów o rdzeniu typu T₈ z izobutyłowymi grupami inertnymi LiAlH₄.
 - dla układów o rdzeniu typu T₈ z fenyłowymi grupami inertnymi i dla DDSQ Red-Al[®].
 - opracowanie procedur izolacji i oczyszczania opisanej jako Metoda II przy zastosowaniu Red-Al[®].
- Otrzymanie z wysokimi wydajnościami dwóch układów dendrytycznych o generacji G0 oraz trzech o generacji G1 z rdzeniem typu T₈, których struktury zostały w pełni potwierdzone wykonanymi analizami spektroskopowymi.
- Weryfikacja reaktywności nowego wiązania Si-H w strukturze **G1-4D-8H** w reakcji hydrosililowania z eterem alliloglicydylowym i otrzymanie dendrymeru **G1-8D-8epoxy**.
- Opracowanie metody syntezy i otrzymanie mieszaniny dendrymerów o generacji G2 o rdzeniu typu iBu₇T₈ z grupami funkcyjnymi w postaci Si-H w pozycjach β,β -, α,β - oraz α,α -.

3) Ferrocenowe układy dendrytyczne o rdzeniu DDSQ (P3).

- Opracowanie metody syntezy dendrymerów o generacji G1 i G2: **G1-DDSQ-Fc₈**, **G2-DDSQ-Fc₁₆**, zawierających w swojej strukturze odpowiednio 8 i 16 jednostek ferrocenowych, które zostały otrzymane z wydajnościami 60 – 74%, a ich struktury zostały potwierdzone analizą spektroskopową.
- Weryfikacja stabilności termicznej (TGA) oraz rozpuszczalności obu dendrymerów w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych.
- Przeprowadzenie oceny właściwości utleniająco-redukujących dendrymerów **G1-DDSQ-Fc₈** oraz **G2-DDSQ-Fc₁₆** za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV). Weryfikacja wpływu opracowanej metody analizy CV – potencjostaticzna i potencjodynamiczna na uzyskane wyniki potencjałów red-ox przygotowanych elektrod platynowych.
- Otrzymanie zmodyfikowanych platynowych elektrod z polimerowymi powłokami utworzonymi przez dendrymery (**G1-DDSQ-Fc₈** oraz **G2-DDSQ-Fc₁₆**) i weryfikacja ich właściwości zależnie od budowy za pomocą woltamperometrii cyklicznej, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz zdjęć SEM.

4) Polioliowe układy dendrytyczne o różnych rdzeniach silseskwioxanowych (P4).

- Opracowanie metody syntez 9 nowych dendrymerów o generacji G1, 5 dendrymerów o generacji G1.5 oraz 4 dendrymerów o generacji G2 z udziałem silseskwioxanów typu T₈ oraz DDSQ polegającej na przeprowadzeniu sekwencji następujących po sobie reakcji hydrosililowania, *O*-sililowania i ponownego hydrosililowania.
- Opracowanie trzech metod oczyszczania dendrymerów o generacji G1 w zależności od zastosowanego rdzenia silseskwioxanowego.
- Zbadanie możliwości wykorzystania reakcji *O*-sililowania jako metody umożliwiającej modyfikację grupy hydroksylowej z jednoczesnym wprowadzeniem reaktywnego wiązania -O-Si-H.
- Analiza reaktywności katalitycznej wprowadzonego ugrupowania Si-H w związkach o generacji G1.5 w procesie hydrosililowania.
- Ocena wpływu budowy olefin, tj. olefina z asymetrycznym atomem węgla (olefina **a**, olefina **c**), z dodatkowym atomem tlenu (olefina **b**, olefina **c**), jak również ilości podstawników organicznych w strukturach dendrymerów zależnych od rodzaju rdzenia silseskwioxanowego na właściwości fizykochemiczne otrzymanych związków.
- Weryfikacja stabilności układów o generacji G1.5 w odniesieniu do wilgoci znajdującej się w powietrzu w czasie.

Przeprowadzone badania doprowadziły do opracowania metodologii syntez układów dendrytycznych z rdzeniami silseskwioxanowymi: typu T₈ a także DDSQ w wersji zamkniętej i otwartej. Otrzymane związki zawierają ugrupowania funkcyjne: winylowe- (**P1**), ClCH₂- (**P1**) H- (**P2** i **P4**), Cl- (**P2**), epoksy (**P2**), ferrocen (**P3**), -OH (**P4**), które w części przypadków modyfikowano za pomocą dobranych odpowiednio metod katalitycznych o zoptymalizowanych warunkach dla selektywnej i wydajnej syntezy pożądaných produktów. Metody te to hydrosililowanie, redukcja czy *O*-sililowanie. Wszystkie uzyskane w badaniach realizowanych w ramach pracy doktorskiej układy zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR, FT-IR, dla wybranych DEPT-135, ¹H{¹³C}HSQC) i spektrometrycznie. Dla części wykonano analizę ich stabilności



termicznej, a dla układów ferrocenowych także oceniono właściwości utleniająco-redukujące. Syntezowane w ramach badań niniejszej rozprawy doktorskiej układy, które 36 z 39 związków jest nieznana w literaturze, wraz z ich charakterystyką, stanowią innowacyjną bibliotekę układów dendrytycznych o różnych rdzeniach klatek i funkcjonalach zakotwiczonych na tych nieorganicznych rdzeniach w różnej ilości. Taka baza związków może być podstawowym elementem do planowania kierunków ich dalszego wykorzystania. Uzyskane w ramach przedstawionej dysertacji dendrymery charakteryzują się ściśle zdefiniowaną budową molekularną, a obecność reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia ich dalszą funkcjonalizację. W ostatnich latach liczba raportów dotyczących syntez dendrymerów o charakterze hybrydowym o różnorodnych zastosowaniach rośnie, a mimo to, perspektywy dalszego rozwoju tej grupy układów są duże i być może nadal nie do końca odkryte.

5. Literatura

- (1) Hartmann-Thompson, C. *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*; Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.
- (2) Scott, D. W. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (3), 356–358.
- (3) Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2081–2173.
- (4) Frye, C. L.; Collins, W. T. The Oligomeric Silsesquioxanes, (HSiO_{3/2})_N. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92* (19), 5586–5588.
- (5) Burgy, H.; Calzaferri, G. Separation of the Oligomeric Silsesquioxanes (HSiO_{3/2})₈₋₁₈ by Size-Exclusion Chromatography. *Journal of Chromatography* **1990**, *507*, 481–486.
- (6) Laird, M.; Herrmann, N.; Ramsahye, N.; Totée, C.; Carcel, C.; Unno, M.; Bartlett, J. R.; Wong Chi Man, M. Large Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cages: The Isolation of Functionalized POSS with an Unprecedented Si₁₈O₂₇ Core. *Angewandte Chemie - International Edition* **2021**, *60* (6), 3022–3027.
- (7) Ye, Q.; Zhou, H.; Xu, J. Cubic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Based Functional Materials: Synthesis, Assembly, and Applications. *Chemistry - An Asian Journal* **2016**, *11* (9), 1322–1337.
- (8) Du, Y.; Liu, H. Cage-like Silsesquioxanes-Based Hybrid Materials. *Dalton Transactions* **2020**, *49* (17), 5396–5405.
- (9) Dong, F.; Lu, L.; Ha, C. S. Silsesquioxane-Containing Hybrid Nanomaterials: Fascinating Platforms for Advanced Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2019**, *220* (3), 1–21.
- (10) Yoshida, K. Synthesis of Double-Decker-Shaped Phenylsilsesquioxane Derivative Using Hydrolytic Condensation Reaction. *Polymer Preprints Japan* **2003**, *52* (316).
- (11) Morimoto, Y.; Watanabe, K.; Ootake, N.; Inagaki, J.; Yoshida, K.; Ohguma, K. Us 2004 / 0249103 A1 (19).
- (12) Dudziec, B.; Marciniec, B. Double-Decker Silsesquioxanes: Current Chemistry and Applications. *Current Organic Chemistry* **2017**, *21*, 2794–2813.
- (13) Morimoto, Y.; Watanabe, K.; Ootake, N.; Inagaki, J.; Yoshida, K.; Ohguma, K. Us 7449539 B2, 2008.
- (14) Yoshida, K.; Morimoto, Y.; Watanabe, K.; Ootake, N. US7319129B2. **2008**, US7319129B2.
- (15) Liu, Y.; Kigure, M.; Koizumi, K.; Takeda, N.; Unno, M.; Ouali, A. Synthesis of Tetrachloro, Tetraiodo, and Tetraazido Double-Decker Siloxanes. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (20), 15478–15486.
- (16) Zhao, X.; Wang, Q.; Kunthom, R.; Liu, H. Sulfonic Acid-Grafted Hybrid Porous Polymer Based on Double-Decker Silsesquioxane as Highly Efficient Acidic Heterogeneous Catalysts for the Alcoholysis of Styrene Oxide. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2023**, *15* (5), 6657–6665.
- (17) Duszczak, J.; Mrzygłód, A.; Mituła, K.; Dutkiewicz, M.; Januszewski, R.; Rzonsowska, M.; Dudziec, B.; Nowicki, M.; Kubicki, M. Distinct Insight into the Use of Difunctional Double-Decker Silsesquioxanes as Building Blocks for Alternating A-B Type Macromolecular Frameworks. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2023**, *10*, 888–899.
- (18) Duszczak, J.; Mituła, K.; Santiago-Portillo, A.; Soumoy, L.; Rzonsowska, M.; Januszewski, R.; Fusaro, L.; Aprile, C.; Dudziec, B. Double-Decker Silsesquioxanes Self-Assembled in One-Dimensional Coordination Polymeric Nanofibers with Emission Properties. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2021**, *13* (19), 22806–22818.
- (19) Au-Yeung, H. L.; Leung, S. Y. L.; Yam, V. W. W. Supramolecular Assemblies of Dinuclear

- Alkynylplatinum(II) Terpyridine Complexes with Double-Decker Silsesquioxane Nano-Cores: The Role of Isomerism in Constructing Nano-Structures. *Chemical Communications* **2018**, 54 (33), 4128–4131.
- (20) Rzonsowska, M.; Mituła, K.; Duszczyk, J.; Kasperkowiak, M.; Januszewski, R.; Grześkiewicz, A.; Kubicki, M.; Głowacka, D.; Dudziec, B. Unexpected and Frustrating Transformations of Double-Decker Silsesquioxanes. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2022**, 9 (2), 379–390.
- (21) Piec, K.; Kostera, S.; Jędrzkiewicz, D.; Ejfler, J.; John, Ł. Mono-Substituted Amine-Oligosilsesquioxanes as Functional Tools in the Pd(II) Coordination Chemistry: Synthesis and Properties. *New Journal of Chemistry* **2021**, 45, 4156–4163.
- (22) Mituła, K.; Duszczyk, J.; Brząkałski, D.; Dudziec, B.; Kubicki, M.; Marciniak, B. Tetra-Functional Double-Decker Silsesquioxanes as Anchors for Reactive Functional Groups and Potential Synthons for Hybrid Materials. *Chemical Communications* **2017**, 53 (75), 10370–10373.
- (23) Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Marciniak, B. Functionalization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) via Nucleophilic Substitution. *Synthesis* **2009**, No. 12, 2019–2024.
- (24) Dudziec, B.; Rzonsowska, M.; Marciniak, B.; Brząkałski, D.; Woźniak, B. New Mono- and Diethynylsiloxysilsesquioxanes – Efficient Procedures for Their Synthesis. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (35), 13201–13207.
- (25) Kohri, M.; Matsui, J.; Watanabe, A.; Miyashita, T. Synthesis and Optoelectronic Properties of Completely Carbazole-Substituted Double-Decker-Shaped Silsesquioxane. *Chemistry Letters* **2010**, 39 (11), 1162–1163.
- (26) Dudziec, B.; Żak, P.; Marciniak, B. Synthetic Routes to Silsesquioxane-Based Systems as Photoactive Materials and Their Precursors. *Polymers* **2019**, 11 (3), 504–543.
- (27) Żak, P.; Frąckowiak, D.; Grzelak, M.; Bołt, M.; Kubicki, M.; Marciniak, B. Olefin Metathesis of Vinylgermanium Derivatives as Method for the Synthesis of Functionalized Cubic and Double-Decker Germasilsesquioxanes. *Advanced Synthesis and Catalysis* **2016**, 358 (20), 3265–3276.
- (28) Rzonsowska, M.; Kozakiewicz, K.; Mituła, K.; Duszczyk, J.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Synthesis of Silsesquioxanes with Substituted Triazole Ring Functionalities and Their Coordination Ability. *Molecules* **2021**, 26 (2), 439.
- (29) Walczak, M.; Januszewski, R.; Dutkiewicz, M.; Franczyk, A.; Marciniak, B. A Facile Approach for the Synthesis of Novel Silsesquioxanes with Mixed Functional Groups. *New Journal of Chemistry* **2019**, 43 (46), 18141–18145.
- (30) Żak, P.; Marciniak, B.; Majchrzak, M.; Pietraszuk, C. Highly Effective Synthesis of Vinylfunctionalised Cubic Silsesquioxanes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, 696 (4), 887–891.
- (31) Mituła, K.; Januszewski, R.; Duszczyk, J.; Rzonsowska, M.; Dudziec, B. High Thermally Stable Polysiloxanes Cross-Linked with Di(Alkenyl)Functionalized DDSQs Exhibiting Swelling Abilities. *European Polymer Journal* **2022**, 171, 111191.
- (32) Stefanowska, K.; Franczyk, A.; Szyling, J.; Pyziak, M.; Pawluć, P.; Walkowiak, J. Selective Hydrosilylation of Alkynes with Octaspherosilicate (HSiMe₂O)₈Si₈O₁₂. *Chemistry - An Asian Journal* **2018**, 13 (16), 2101–2108.
- (33) Kaźmierczak, J.; Kuciński, K.; Hreczycho, G. Highly Efficient Catalytic Route for the Synthesis of Functionalized Silsesquioxanes. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56 (15), 9337–9342.
- (34) Żak, P.; Dudziec, B.; Kubicki, M.; Marciniak, B. Silylative Coupling versus Metathesis - Efficient Methods for the Synthesis of Difunctionalized Double-Decker Silsesquioxane Derivatives. *Chemistry - A European Journal* **2014**, 20 (30), 9387–9393.
- (35) Guan, J.; Sun, Z.; Ansari, R.; Liu, Y.; Endo, A.; Unno, M.; Ouali, A.; Mahbub, S.; Furgal, J. C.;

- Yodsin, N.; et al. Conjugated Copolymers That Shouldn't Be. *Angewandte Chemie - International Edition* **2021**, *60* (20), 11115–11119.
- (36) Szymańska, A.; Przybylak, M.; Maciejewski, H.; Przybylska, A. Thiol-Ene Chemistry as an Effective Tool for Hydrophobization of Cotton Fabrics. *Cellulose* **2022**, *29* (2), 1231–1247.
- (37) Shi, H.; Yang, J.; You, M.; Li, Z.; He, C. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Hybrid Soft Gels: Molecular Design, Material Advantages, and Emerging Applications. *ACS Materials Letters* **2020**, *2* (4), 296–316.
- (38) Ye, X.; Zhang, W.; Yang, R.; He, J.; Li, J.; Zhao, F. Facile Synthesis of Lithium Containing Polyhedral Oligomeric Phenyl Silsesquioxane and Its Superior Performance in Transparency, Smoke Suppression and Flame Retardancy of Epoxy Resin. *Composites Science and Technology* **2020**, *189* (July 2019), 108004.
- (39) Kalia, S.; Pielichowski, K. *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials: Preparation, Properties, Applications*; Springer, Cham., 2018.
- (40) Yu, G.; Suzuki, Y.; Abe, T.; Osakada, K. Introduction of Ferrocene-Containing [2]Rotaxanes onto Siloxane, Silsesquioxane and Polysiloxanes via Click Chemistry. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions* **2013**, *42* (2), 1476–1482.
- (41) Aliakbari, R.; Kowsari, E.; Naderi, H. R.; Tafreshi, S. S.; Ramakrishna, S.; Chinnappan, A.; de Leeuw, N. H. Si-Containing 3D Cage-Functionalized Graphene Oxide Grafted with Ferrocene for High-Performance Supercapacitor Application: An Experimental and Theoretical Study. *Journal of Energy Storage* **2022**, *50*, 104635.
- (42) Morán, M.; Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Losada, J. Ferrocenyl Substituted Octakis(Dimethylsiloxy)Octasilsesquioxanes: A New Class of Supramolecular Organometallic Compounds. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry. *Organometallics* **1993**, *12* (11), 4327–4333.
- (43) Goseki, R.; Hirai, T.; Kakimoto, M. A.; Hayakawa, T. Iron Oxide Arrays Prepared from Ferrocene- and Silsesquioxane-Containing Block Copolymers. *International Journal of Polymer Science* **2012**, *2012*.
- (44) Do Carmo, D. R.; Paim, L. L.; Stradiotto, N. R. Ferrocene Adsorbed into the Porous Octakis(Hydridodimethylsiloxy) Silsesquioxane after Thermolysis in Tetrahydrofuran Media: An Applied Surface for Ascorbic Acid Determination. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47* (4), 1028–1033.
- (45) Abad, D. R.; Henig, J.; Mayer, H. A.; Reißig, T.; Speiser, B. Redox-Active Silica Nanoparticles. 9. 1 Synthesis, Electrochemistry, and Diffusion Properties of Caged Octakis(N-ferrocenoyl-3-Aminopropyl)Silsesquioxane. *Organometallics* **2014**, *33*, 4777–4783.
- (46) Yan Song, X.; Ping Geng, H.; Li, Q. F. The Synthesis and Characterization of Polystyrene/Magnetic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites. *Polymer* **2006**, *47* (9), 3049–3056.
- (47) Yang, X.; Liu, H. Diphenylphosphine-Substituted Ferrocene/Silsesquioxane-Based Hybrid Porous Polymers as Highly Efficient Adsorbents for Water Treatment. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2019**, *11* (29), 26474–26482.
- (48) Yang, X.; Liu, H. Ferrocene-Functionalized Silsesquioxane-Based Porous Polymer for Efficient Removal of Dyes and Heavy Metal Ions. *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24* (51), 13504–13511.
- (49) Liua, H.; Liu, H. Selective Dye Adsorption and Metal Ion Detection Using Multifunctional Silsesquioxane-Based Tetraphenylethene-Linked Nanoporous Polymers. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 9156–9162.
- (50) Ghanbari, H.; Cousins, B. G.; Seifalian, A. M. A Nanocage for Nanomedicine: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). *Patient Education and Counseling* **2011**, *32*, 1032–1046.

- (51) Wang, J.; Liu, Y.; Yu, J.; Sun, Y.; Xie, W. Study of POSS on the Properties of Novel Inorganic Dental Composite Resin. *Polymers* **2020**, *12* (478), 1–10.
- (52) Qin, Z. L.; Yang, R. J.; Zhang, W. C.; Jiao, Q. J. Mechanistic Insights into the Synthesis of Fully Condensed Polyhedral Octaphenylsilsesquioxane. *Chinese Journal of Chemistry* **2019**, *37* (10), 1051–1056.
- (53) Ozimek, J.; Pielichowski, K. Recent Advances in Polyurethane/Poss Hybrids for Biomedical Applications. *Molecules* **2022**, *27* (40), 1–31.
- (54) Kunthom, R.; Piyanuch, P.; Wanichacheva, N.; Ervithayasuporn, V. Cage-like Silsesquioxanes Bearing Rhodamines as Fluorescence Hg^{2+} Sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *356*, 248–255.
- (55) Laine, R. M. Unconventional Conjugation in Macromonomers and Polymers. *Chemical Communications* **2022**, *58* (76), 10596–10618.
- (56) dos Santos Franco, F.; Peixoto, M. S.; dos Santos Felipe, A.; do Carmo, D. R. A Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Doped with Cerium(III) / Fe(II) and Its Application as an Electrochemical Sensor for L-Dopamine. *Silicon* **2022**.
- (57) Siripanich, P.; Bureerug, T.; Channungkalakul, S.; Sukwattanasinitt, M.; Ervithayasuporn, V. Mono and Dumbbell Silsesquioxane Cages as Dual-Response Fluorescent Chemosensors for Fluoride and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Organometallics* **2022**, *41*, 201–210.
- (58) Lo, M. Y.; Zhen, C.; Lauters, M.; Jabbour, G. E.; Sellinger, A. Organic-Inorganic Hybrids Based on Pyrene Functionalized Octavinylsilsesquioxane Cores for Application in OLEDs. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (18), 5808–5809.
- (59) Yang, X.; Froehlich, J. D.; Chae, H. S.; Li, S.; Mochizuki, A.; Jabbou, G. E. Efficient Light-Emitting Devices Based on Phosphorescent Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Materials. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (16), 2623–2629.
- (60) Calabrese, C.; Aprile, C.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F. POSS Nanostructures in Catalysis. *Catalysis Science and Technology* **2020**, *10* (22), 7415–7447.
- (61) Liu, Y.; Koizumi, K.; Takeda, N.; Unno, M.; Ouali, A. Synthesis of Octachloro- and Octaazido-Functionalized T_8 -Cages and Application to Recyclable Palladium Catalyst. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61* (3), 1495–1503.
- (62) Chen, H.-L.; Jiao, X.-N.; Zhou, J.-T. The Research Progress of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Applied to Electrical Energy Storage Elements. *Functional Materials Letters* **2017**, *10* (02), 1730001.
- (63) Liao, Y. T.; Lin, Y. C.; Kuo, S. W. Highly Thermally Stable, Transparent, and Flexible Polybenzoxazine Nanocomposites by Combination of Double-Decker-Shaped Polyhedral Silsesquioxanes and Polydimethylsiloxane. *Macromolecules* **2017**, *50* (15), 5739–5747.
- (64) Groch, P.; Czaja, K.; Sacher-Majewska, B. Thermal Stability of Ethylene Copolymers with Multi-Alkenylsilsesquioxane Comonomers Synthesized by Organometallic Catalyst - Effect of Copolymer Structure. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *172*, 109075.
- (65) Cao, J.; Fan, H.; Li, B. G.; Zhu, S. Synthesis and Evaluation of Double-Decker Silsesquioxanes as Modifying Agent for Epoxy Resin. *Polymer* **2017**, *124*, 157–167.
- (66) Chen, W. C.; Ahmed, M. M. M.; Wang, C. F.; Huang, C. F.; Kuo, S. W. Highly Thermally Stable Mesoporous Poly(Cyanate Ester) Featuring Double-Decker-Shaped Polyhedral Silsesquioxane Framework. *Polymer* **2019**, *185*, 121940.
- (67) Kucuk, A. C.; Matsui, J.; Miyashita, T. Effects of Hydrogen Bonding on the Monolayer Properties of Amphiphilic Double-Decker-Shaped Polyhedral Silsesquioxanes. *Langmuir* **2011**, *27* (14), 6381–6388.
- (68) Kucuk, A. C.; Matsui, J.; Miyashita, T. Langmuir-Blodgett Films Composed of Amphiphilic Double-Decker Shaped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Journal of Colloid*

- and Interface Science* **2011**, 355 (1), 106–114.
- (69) Kucuk, A. C.; Matsui, J.; Miyashita, T. Proton-Conducting Electrolyte Film of Double-Decker-Shaped Polyhedral Silsesquioxane Containing Covalently Bonded Phosphonic Acid Groups. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (9), 3853–3858.
- (70) Władczyn, A.; Simiczyjew, A.; Nowak, D.; Wądryńska, J.; John, Ł. Novel Hybrid Composites Based on Double-Decker Silsesquioxanes Functionalized by Methacrylate Derivatives and Polyvinyl Alcohol as Potential Materials Utilized in Biomedical Applications. *Biomaterials Advances* **2023**, 146, 213290.
- (71) Najafi, F.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H. A Review on Synthesis and Applications of Dendrimers. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2021**, 18, 503–517.
- (72) Vögtle, F.; Weber, E. Octopus Molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1974**, 13 (12), 814–816.
- (73) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic. *Polymer Journal* **1985**, 17 (1), 117–132.
- (74) Patel, P.; Patel, V.; Patel, P. M. Application of Novel Nanoscale Hydroxy-Terminated Dendrimer for Cu⁺² and Cd⁺² Ion Uptake. *Chemical Papers* **2023**, 77 (3), 1287–1297.
- (75) Abbasi, E.; Aval, S. F.; Akbarzadeh, A.; Milani, M.; Nasrabadi, H. T. Dendrimers: Synthesis, Applications, and Properties. **2014**, 9 (1), 1–10.
- (76) Patel, P.; Patel, V.; Patel, P. M. Synthetic Strategy of Dendrimers: A Review. *Journal of the Indian Chemical Society* **2022**, 100514.
- (77) Najafi, F.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H.; Kahaie-Khosrowshahi, A. A Comparative Study on Solubility Improvement of Tetracycline and Dexamethasone by Poly(Propylene Imine) and Polyamidoamine Dendrimers: An Insight into Cytotoxicity and Cell Proliferation. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **2020**, 108 (3), 485–495.
- (78) Najafi, F.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H.; Kahaie-Khosrowshahi, A. Effect of Grafting Ratio of Poly(Propylene Imine) Dendrimer onto Gold Nanoparticles on the Properties of Colloidal Hybrids, Their DOX Loading and Release Behavior and Cytotoxicity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2019**, 178, 500–507.
- (79) Cao, Y.; Nguyen, G. K. T.; Chuah, S.; Tam, J. P.; Liu, C. F. Butelase-Mediated Ligation as an Efficient Bioconjugation Method for the Synthesis of Peptide Dendrimers. *Bioconjugate Chemistry* **2016**, 27 (11), 2592–2596.
- (80) Yang, S.; Zhang, H.; Liu, Q.; Sun, S.; Lei, P.; Zhao, Z.; Wu, L.; Wang, Y. The Synthesis and Biological Evaluation of Chondroitin Sulfate e Glycodendrimers. *Future Medicinal Chemistry* **2019**, 11 (12), 1403–1415.
- (81) Kim, C.; Hong, J. H. Carbosilane and Carbosiloxane Dendrimers. *Molecules* **2009**, 14 (9), 3719–3730.
- (82) Son, D. Y. *Silicon-Based Dendrimers and Hyperbranched Polymers*; John Wiley & Sons, LTD., 2009; Vol. 3.
- (83) Franc, G.; Kakkar, A. Dendrimer Design Using Cu^I-Catalyzed Alkyne-Azide “Click-Chemistry.” *Chemical Communications* **2008**, 42, 5267–5276.
- (84) Killops, K. L.; Campos, L. M.; Hawker, C. J. Robust, Efficient, and Orthogonal Synthesis of Dendrimers via Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 5062–5064.
- (85) Sowinska, M.; Urbanczyk-Lipkowska, Z. Advances in the Chemistry of Dendrimers. *New Journal of Chemistry* **2014**, 38 (6), 2168–2203.
- (86) Wolinsky, J. B.; Grinstaff, M. W. Therapeutic and Diagnostic Applications of Dendrimers for Cancer Treatment. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, 60 (9), 1037–1055.

- (87) Soltani, F.; Ramezani, M.; Amel Farzad, S.; Mokhtarzadeh, A.; Hashemi, M. Comparison Study of the Effect of Alkyl-Modified and Unmodified PAMAM and PPI Dendrimers on Solubility and Antitumor Activity of Crocetin. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* **2017**, *45* (7), 1356–1362.
- (88) Soler, M.; Mesa-Antunez, P.; Estevez, M. C.; Ruiz-Sanchez, A. J.; Otte, M. A.; Sepulveda, B.; Collado, D.; Mayorga, C.; Torres, M. J.; Perez-Inestrosa, E.; et al. Highly Sensitive Dendrimer-Based Nanoplasmonic Biosensor for Drug Allergy Diagnosis. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *66*, 115–123.
- (89) Fallahi-Sambaran, M.; Salami-Kalajahi, M.; Dehghani, E.; Abbasi, F. Investigation of Different Core-Shell toward Janus Morphologies by Variation of Surfactant and Feeding Composition: A Study on the Kinetics of DOX Release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2018**, *170*, 578–587.
- (90) Jain, N. K.; Gupta, U. Application of Dendrimer-Drug Complexation in the Enhancement of Drug Solubility and Bioavailability. *Expert Opinion on Drug Metabolism and Toxicology* **2008**, *4* (8), 1035–1052.
- (91) Al-Jamal, K. T.; Al-Jamal, W. T.; Akerman, S.; Podesta, J. E.; Yilmazer, A.; Turton, J. A.; Bianco, A.; Vargesson, N.; Kanthou, C.; Florence, A. T.; et al. Systemic Antiangiogenic Activity of Cationic Poly-L-Lysine Dendrimer Delays Tumor Growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2010**, *107* (9), 3966–3971.
- (92) Parekh, H. The Advance of Dendrimers - A Versatile Targeting Platform for Gene/Drug Delivery. *Current Pharmaceutical Design* **2007**, *13* (27), 2837–2850.
- (93) Liu, H.; Wang, H.; Guo, R.; Cao, X.; Zhao, J.; Luo, Y.; Shen, M.; Zhang, G.; Shi, X. Size-Controlled Synthesis of Dendrimer-Stabilized Silver Nanoparticles for X-Ray Computed Tomography Imaging Applications. *Polymer Chemistry* **2010**, *1* (10), 1677–1683.
- (94) Zhang, F.; Wang, B.; He, S.; Man, R. Preparation of Graphene-Oxide/Polyamidoamine Dendrimers and Their Adsorption Properties toward Some Heavy Metal Ions. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2014**, *59* (5), 1719–1726.
- (95) Gajjar, D.; Patel, R.; Patel, H.; Patel, P. M. Removal of Heavy Metal Ions from Water by Hydroxyl Terminated Triazine-Based Dendrimer. *Desalination and Water Treatment* **2014**, *55* (5), 1209–1219.
- (96) Caminade, A. M. Inorganic Dendrimers: Recent Advances for Catalysis, Nanomaterials, and Nanomedicine. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (19), 5174–5186.
- (97) Najafi, F.; Ghasemian, N.; Safari, M.; Salami-Kalajahi, M. Poly(Propylene Imine) Dendrimer as Reducing Agent for Chloroauric Acid to Fabricate and Stabilize Gold Nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2021**, *148*, 109682.
- (98) Li, Z.; Hu, J.; Yang, L.; Zhang, X.; Liu, X.; Wang, Z.; Li, Y. Integrated POSS-Dendrimer Nanohybrid Materials: Current Status and Future Perspective. *Nanoscale* **2020**, *12* (21), 11395–11415.
- (99) Tan, M.; Wu, X.; Jeong, E. K.; Chen, Q.; Parker, D. L.; Lu, Z. R. An Effective Targeted Nanoglobular Manganese(II) Chelate Conjugate for Magnetic Resonance Molecular Imaging of Tumor Extracellular Matrix. *Molecular Pharmaceutics* **2010**, *7* (4), 936–943.
- (100) Kaneshiro, T. L.; Wang, X.; Lu, Z. R. Synthesis, Characterization, and Gene Delivery of Poly-L-Lysine Octa(3-Aminopropyl)Silsesquioxane Dendrimers: Nanoglobular Drug Carriers with Precisely Defined Molecular Architectures. *Molecular Pharmaceutics* **2007**, *4* (5), 759–768.
- (101) Ropartz, L.; Morris, R. E.; Schwarz, G. P.; Foster, D. F.; Cole-Hamilton, D. J. Dendrimer-Bound Tertiary Phosphines for Alkene Hydroformylation. *Inorganic Chemistry Communications* **2000**, *3* (12), 714–717.
- (102) Ropartz, L.; Morris, R. E.; Foster, D. F.; Cole-Hamilton, D. J. Increased Selectivity in Hydroformylation Reactions Using Dendrimer Based Catalysts; a Positive Dendrimer Effect.

- Chemical Communications* **2001**, *4*, 361–362.
- (103) Ropartz, L.; Foster, D. F.; Morris, R. E.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J. Hydrocarbonylation Reactions Using Alkylphosphine-Containing Dendrimers Based on a Polyhedral Oligosilsesquioxane Core. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, *9*, 1997–2008.
- (104) Vieira, E. G.; Silva, R. O.; Dal-Bó, A. G.; Frizon, T. E. A.; Filho, N. L. D. Syntheses and Catalytic Activities of New Metallodendritic Catalysts. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40* (11), 9403–9414.
- (105) Vieira, E. G.; Dias Filho, N. L. Epoxidation of Olefins Using a Novel Synthesized Tungsten Dendritic Catalyst. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *201*, 262–270.
- (106) Wang, X.; Yang, Y.; Gao, P.; Li, D.; Yang, F.; Shen, H.; Guo, H.; Xu, F.; Wu, D. POSS Dendrimers Constructed from a 1 → 7 Branching Monomer. *Chemical Communications* **2014**, *50* (46), 6126–6129.
- (107) Dvornic, P. R.; Hartmann-Thompson, C.; Keinath, S. E.; Hill, E. J. Organic-Inorganic Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimer-Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS) Nanohybrids. *Macromolecules* **2004**, *37* (20), 7818–7831.
- (108) Ogi, K.; Miyauchi, S.; Naka, K. Amphiphilic POSS-Core Dendrons for Optically Transparent Thermoplastic Films with Tunable Wettability. *Polymer Journal* **2015**, *47* (3), 259–266.
- (109) Brząkański, D.; Walczak, M.; Duszczak, J.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Chlorine-Free Catalytic Formation of Silsesquioxanes with Si-OH and Si-OR Functional Groups. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018* (45), 4905–4910.
- (110) Miśta, K.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Synthesis of Dialkenyl-Substituted Double-Decker Silsesquioxanes as Precursors for Linear Copolymeric Systems. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2018**, *28* (2), 500–507.
- (111) Troegel, D.; Stohrer, J. Recent Advances and Actual Challenges in Late Transition Metal Catalyzed Hydrosilylation of Olefins from an Industrial Point of View. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (13–14), 1440–1459.
- (112) Meister, T. K.; Riener, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Platinum Catalysis Revisited-Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (2), 1274–1284.
- (113) Gao, W.; Ding, S. Progress on Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *Synthesis* **2020**, *52* (23), 3549–3563.
- (114) Duszczak, J.; Miśta, K.; Januszewski, R.; Żak, P.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Highly Efficient Route for the Synthesis of a Novel Generation of Tetraorganofunctional Double-Decker Type of Silsesquioxanes. *ChemCatChem* **2019**, *11* (3), 1086–1091.
- (115) Guan, J.; Tomobe, K.; Madu, I.; Goodson, T.; Makhil, K.; Trinh, M. T.; Rand, S. C.; Yodsing, N.; Jungsuttiwong, S.; Laine, R. M. Photophysical Properties of Functionalized Double Decker Phenylsilsesquioxane Macromonomers: [PhSiO_{1.5}]₈[OSiMe₂]₂ and [PhSiO_{1.5}]₈[O_{0.5}SiMe₃]₄. Cage-Centered Lowest Unoccupied Molecular Orbitals Form Even When Two Cage Edge Bridges Are Removed, Verified By. *Macromolecules* **2019**, *52* (19), 7413–7422.
- (116) Calabrese, C.; Campisciano, V.; Siragusa, F.; Liotta, L. F.; Aprile, C.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F. SBA-15/POSS-Imidazolium Hybrid as Catalytic Nanoreactor: The Role of the Support in the Stabilization of Palladium Species for C–C Cross Coupling Reactions. *Advanced Synthesis and Catalysis* **2019**, *361* (16), 3758–3767.
- (117) Seyferth, D.; Son, D. Y.; Rheingold, A. L.; Ostrander, R. L. Synthesis of an Organosilicon Dendrimer Containing 324 Si-H Bonds. *Organometallics* **1994**, *13* (7), 2682–2690.
- (118) Mrzygłód, A.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Vinyl- and Chloromethyl-Substituted Mono-T₈ and Double-Decker Silsesquioxanes as Specific Cores to Low Generation Dendritic Systems.

- Dalton Transactions* **2022**, 51 (3), 1144–1149.
- (119) Walczak, M.; Franczyk, A.; Marciniak, B. Synthesis of Monofunctionalized Silsesquioxanes (RSiMe₂O)(IBu)₇Si₈O₁₂ via Alkene Hydrosilylation. *Chemistry - An Asian Journal* **2018**, 13 (2), 181–186.
- (120) 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. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69 (11), 2692–2696.
- (121) Marciniak, B.; Pietraszuk, C.; Pawluć, P.; Maciejewski, H. Inorganometallics (Transition Metal-Metalloid Complexes) and Catalysis. *Chemical Reviews* **2022**, 122 (3), 3996–4090.
- (122) Zaranek, M.; Pawluc, P. Markovnikov Hydrosilylation of Alkenes: How an Oddity Becomes the Goal. *ACS Catalysis* **2018**, 8 (10), 9865–9876.
- (123) Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Chemia Organiczna*; PWN, 1985.
- (124) McMurry, J. *Chemia Organiczna*; 2007.
- (125) Januszewski, R.; Dutkiewicz, M.; Kownacki, I. An Efficient Methodology for the Synthesis of Unique Functional Polyolefins. *Materials and Design* **2021**, 206, 109801.
- (126) Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Marciniak, B. Synthesis of Azido-, Hydroxy- and Nitro-, Hydroxy-Functionalized Spherosilicates via Oxirane Ring-Opening Reactions. *Synthesis* **2012**, 44 (6), 881–884.
- (127) Szolyga, M.; Dutkiewicz, M.; Nowicki, M.; Sałasińska, K.; Celiński, M.; Marciniak, B. Phosphorus-Containing Silsesquioxane Derivatives as Additive or Reactive Components of Epoxy Resins. *Materials* **2020**, 13 (23), 1–23.
- (128) Czarnecka-Komorowska, D.; Sterzynski, T.; Dutkiewicz, M. Polyoxymethylene / Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites : Processing, Crystallization, Morphology and Thermo-Mechanical Behavior. *International Polymer Processing* **2016**, 31 (5), 598–606.
- (129) Xiao, F.; Liang, Y.; Li, S.; Gu, M.; Yue, L. Electrochemical Behavior of Ferrocene-Terminated Hyperbranched Polyurethane and Its Directly Electrochemical Sensing to Glucose and ATP²⁻. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, 733, 77–84.
- (130) Şenel, M.; Nergiz, C.; Çevik, E. Novel Reagentless Glucose Biosensor Based on Ferrocene Cored Asymmetric PAMAM Dendrimers. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, 176, 299–306.
- (131) Astruc, D. From Sandwich Complexes to Dendrimers: Journey toward Applications to Sensing, Molecular Electronics, Materials Science, and Biomedicine. *Chemical Communications* **2023**, 59, 7321–7345.
- (132) Neumann, P.; Dib, H.; Sournia-Saquet, A.; Grell, T.; Handke, M.; Caminade, A. M.; Hey-Hawkins, E. Ruthenium Complexes with Dendritic Ferrocenyl Phosphanes: Synthesis, Characterization, and Application in the Catalytic Redox Isomerization of Allylic Alcohols. *Chemistry - A European Journal* **2015**, 21 (17), 6590–6604.
- (133) Cuadrado, I.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Moran, M.; Losada, J.; Belsky, V. Dendrimers Containing Organometallic Moieties Electronically Communicated. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119 (32), 7613–7614.
- (134) Herrero, M.; Alonso, B.; Losada, J.; García-Armada, P.; Casado, C. M. Ferrocenyl Dendrimers Based on Octasilsesquioxane Cores. *Organometallics* **2012**, 31 (17), 6344–6350.
- (135) Mrzygłód, A.; Januszewski, R.; Duszczak, J.; Dutkiewicz, M.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Tricky but Repeatable Synthetic Approach to Branched, Multifunctional Silsesquioxane Dendrimer Derivatives. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2023**, 10, 4587–4596.
- (136) Richardson, D. E.; Taube, H. Determination of E_{2o} - E_{1o} in Multistep Charge Transfer by Stationary-Electrode Pulse and Cyclic Voltammetry: Application to Binuclear Ruthenium Amines. *Inorganic Chemistry* **1981**, 20 (7), 1278–1285.

- (137) Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1968**, *10* (C), 247–422.
- (138) D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. A Cautionary Warning on the Use of Electrochemical Measurements to Calculate Comproportionation Constants for Mixed-Valence Compounds. *Dalton Transactions* **2004**, *23*, 3950–3954.
- (139) Laviron, E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, *101* (1), 19–28.
- (140) Laviron, E.; Roullier, L.; Degrand, C. A Multilayer Model for the Study of Space Distributed Redox Modified Electrodes. Part II. Theory and Application of Linear Potential Sweep Voltammetry for a Simple Reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, *112* (1), 11–23.
- (141) Magar, H. S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (Eis): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors* **2021**, *21* (19), 6578.
- (142) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; 2001.
- (143) Boluda, A.; Casado, C. M.; Alonso, B.; García Armada, M. P. Efficient Oxidase Biosensors Based on Bioelectrocatalytic Surfaces of Electrodeposited Ferrocenyl Polycyclosiloxanes—Pt Nanoparticles. *Chemosensors* **2021**, *9* (4), 81.
- (144) Alexandris, S.; Franczyk, A.; Papamokos, G.; Marciniak, B.; Matyjaszewski, K.; Koynov, K.; Mezger, M.; Floudas, G. Polymethacrylates with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Moieties: Influence of Spacer Length on Packing, Thermodynamics, and Dynamics. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3376–3385.
- (145) Walczak, M.; Januszewski, R.; Majchrzak, M.; Kubicki, M.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Unusual: Cis and Trans Architecture of Dihydrofunctional Double-Decker Shaped Silsesquioxane and Synthesis of Its Ethyl Bridged π -Conjugated Arene Derivatives. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (9), 3290–3296.
- (146) Patil, M.; Kapdi, A. R.; Kumar, A. V. Magnetically Recyclable Iron Oxide Nanoparticles for the A-Cyanation of Amines under Acid-Free Conditions and the Formal Synthesis of Praziquantel. *RSC Advances* **2015**, *5*, 54505–54509.
- (147) Marciniak, B.; Pawluć, P.; Hreczycho, G.; Macina, A.; Madalska, M. Silylation of Silanols with Vinylsilanes Catalyzed by a Ruthenium Complex. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (8), 1310–1313.
- (148) Kaźmierczak, J.; Hreczycho, G. Nafion as Effective and Selective Heterogeneous Catalytic System in O-Metalation of Silanols and POSS Silanols. *Journal of Catalysis* **2018**, *367*, 95–103.
- (149) Kuciński, K.; Hreczycho, G. A Highly Effective Route to Si–O–Si Moieties through O-Silylation of Silanols and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Silanols with Disilazanes. *ChemSusChem* **2019**, *12* (5), 1043–1048.
- (150) Kuciński, K.; Hreczycho, G. Synthesis of Novel Bifunctional Organosilicon Dendrons via Platinum-Catalyzed Hydrosilylation. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *461*, 233–238.
- (151) Gormong, E. A.; Sneddon, D. S.; Reineke, T. M.; Hoye, T. R. Neighboring Group Effects on the Rates of Cleavage of Si–O–Si-Containing Compounds. *Journal of Organic Chemistry* **2023**, *88* (4), 1988–1995.
- (152) Brook, M. A. Functional Silicone Oils and Elastomers: New Routes Lead to New Properties. *Chemical Communications* **2023**, *59*, 12813–12829.



6. Oświadczenia współautorów

Poznań, 17.01.2024

Mgr Aleksandra Mrzygłód
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Oświadczenie

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorski obejmuje:

P1. Aleksandra Mrzygłód, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Vinyl- and chloromethyl-substituted mono-T₈ and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems*, **Dalton Transaction**, **2022**, 51, 1144-1149.

- syntezę oraz charakterystykę spektroskopową (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz FT-IR) substratów **iBuT₈-OH**, **PhT₈-OH**, **DDSQ-d(OH)** niezbędnych do przeprowadzenia dalszych etapów prac badawczych w pracy;
- optymalizację warunków prowadzenia reakcji kondensacji, syntezę, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii: ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR, FT-IR oraz spektrometrii ESI-TOF MS zsyntezowanych winylopodstawionych dendrymerów silseskwioksanowych o generacji G1 (**iBuT₈-OSiVi₃**, **PhT₈-OSiVi₃**, **DDSQ-d(OSiVi₃)** oraz **DDSQ-t(OSiVi₃)**);
- opracowanie indywidualnych metod i wykonanie izolacji poszczególnych produktów **iBuT₈-OSiVi₃**, **PhT₈-OSiVi₃**, **DDSQ-d(OSiVi₃)** oraz **DDSQ-t(OSiVi₃)** otrzymanych w wyniku reakcji kondensacji;
- otrzymanie kryształów do pomiarów rentgenostrukturalnych (**semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** oraz **DDSQ-t(OSiVi₃)**);
- badania reakcji hydrosililowania oraz optymalizację warunków prowadzenia reakcji w celu otrzymania produktu β-addycji;
- syntezę, izolację, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz FT-IR oraz spektrometrii ESI-TOF MS zsyntezowanych chlorometylopodstawionych dendrymerów silseskwioksanowych o generacji G1.5 (**iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **PhT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃** oraz **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃**);
- zbadanie rozpuszczalności wszystkich otrzymanych dendrymerów;
- prace koncepcyjne i współtworzenie manuskryptu publikacji, m.in. wykonanie odpowiedniego przeglądu literatury, rysunków i tabel oraz przygotowanie Supporting Information;
- przygotowanie projektu abstraktu graficznego;
- współudział w naniesieniu poprawek edytorskich i recenzenckich.

P2. Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszczyk, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudzic*, *Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 4587-4596.

- badania reaktywności odpowiednich pochodnych zawierających wiązanie Si-H w reakcji hydrosililowania w celu otrzymania produktu β -addycji na podstawie reakcji modelowej pomiędzy pochodną izobutylową silseskwioxanu z dichlorosilanem oraz następczej reakcji redukcji, jak również wykonanie i interpretacja analiz spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR produktu **G1-1iBuOSi-2H- β** ;
- optymalizację warunków prowadzenia reakcji, syntezę, izolację, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR zsyntezowanych wodoropodstawionych dendrymerów silseskwioxanowych typu T₈ z izobutyłowymi grupami inertnymi oznaczonych w publikacji symbolami **G0-1iBu-1H** oraz **G1-1iBu-2H**;
- współudział w zbadaniu procesu redukcji *in situ* na przykładzie syntezy **G1-4D-8H**;
- weryfikację różnych metod oczyszczania dendrymerów o rdzeniu DDSQ i opracowanie **Metody II**;
- weryfikację metod redukcji z wykorzystaniem LiAlH₄ oraz Red-Al® jako czynników redukujących w syntezie dendrymerów opartych na fenylowych rdzeniach silseskwioxanowych typu T₈;
- syntezę, izolację, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR zsyntezowanych wodoropodstawionych dendrymerów silseskwioxanowych typu T₈ z fenyłowymi grupami inertnymi oznaczonych w publikacji symbolami **G0-1Ph-1H** oraz **G1-1Ph-2H**;
- weryfikację reaktywności wiązań Si-H w otrzymanych nowych dendrymerach w reakcji hydrosililowania pomiędzy **G1-4D-8H**, a eterem allilowoglicydylowym przy jednoczesnej analizie i interpretacji widm ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR otrzymanego **G1-4D-8epoxy**;
- syntezę, izolację, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR mieszaniny dendrymeru o generacji G2 z różnym podstawieniem, oznaczonego w publikacji symbolem **G2-1iBu-4H**;
- interpretację uzyskanych wyników chromatografii żelowej (GPC) dla związków: **G1-1iBuOSi-2H- β** , **G0-1iBu-1H**, **G1-1iBu-2H**, **G0-1Ph-1H**, **G1-1Ph-2H**, **G0-2D-2H**, **G1-2D-4H**, **G0-4D-4H**, **G1-4D-8H**, **G1-8D-8epoxy**, **G2-2iBu-4H**;
- prace koncepcyjne i edytorskie związane z przygotowaniem manuskryptu publikacji, m.in. wykonanie odpowiedniego przeglądu literatury, rysunków i tabel (poza Fig. 2, Fig. 5, Table 2 w manuskrypcie) oraz przygotowanie Supporting Information;
- przygotowanie projektu abstraktu graficznego;
- współudział w naniesieniu poprawek edytorskich i recenzenckich.

P3. Aleksandra Mrzygłód, M. Pilar Garcia Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, *Metallo dendrimers unveiled: investigation the formation and features of double-decker silsesquioxane-based silylferrocene dendrimers*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, **62**, 41, 16932–16942.

- syntezę oraz charakterystykę (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR) substratów **G1-DDSQ-4Si(H)₂**, **Fc₂MeSiVi** niezbędnych do przeprowadzenia dalszych prac badawczych w publikacji;
- optymalizację warunków prowadzenia reakcji, syntezę, izolację, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR, jak również interpretacja widm MALDI-TOF MS zsyntezowanych ferocenowych dendrymerów o rdzeniu silseskwioksanowym typu double-decker oznaczonych w publikacji symbolami **G1-DDSQ-Fc₈** oraz **G2-DDSQ-Fc₁₆**;
- zbadanie rozpuszczalności otrzymanych dendrymerów **G1-DDSQ-Fc₈** oraz **G2-DDSQ-Fc₁₆**;
- wykonanie pomiarów termogravimetrycznych dla dendrymerów **G1-DDSQ-Fc₈** oraz **G2-DDSQ-Fc₁₆** oraz interpretacja uzyskanych wyników;
- współdziałanie w wykonaniu pomiarów voltamperometrii cyklicznej w roztworze, utworzeniu zmodyfikowanych przez otrzymane dendrymery elektrod platynowych oraz wykonaniu pomiarów voltamperometrii cyklicznej oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej;
- prace koncepcyjne i edytorskie związane z przygotowaniem manuskryptu publikacji m.in. wykonanie odpowiedniego przeglądu literatury, rysunków (Figure 1., Figure 2., Figure S3., Figure S1-S3) i tabel (Table 1., Table 2., Table S1-S2) oraz przygotowanie Supporting Information;
- przygotowanie projektu abstraktu graficznego;
- współdziałanie w naniesieniu poprawek edytorskich i recenzenckich.

P4. Aleksandra Mrzygłód*, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, *Exploring polyol-functionalized dendrimers with silsesquioxane cores*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, **62**, 51, 21343-21352

- syntezę oraz charakterystykę spektroskopową ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR polioliowych pochodnych silseskwioksanów oznaczonych w pracy symbolem: **G1-1iBu-c-2OH**, **G1-2D-c-4OH**, **G1-4D-c-8OH**;
- optymalizację warunków prowadzenia reakcji, syntezę, izolację, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR, jak również interpretacja widm ESI-TOF MS zsyntezowanych dendrymerów o rdzeniu silseskwioksanowym o generacji:
 - G1 oznaczonych w publikacji symbolami **G1-1iBu-a-2OH**, **G1-1iBu-b-2OH**, **G1-1Ph-a-2OH**, **G1-1Ph-b-2OH**, **G1-1Ph-c-2OH**, **G1-2D-a-4OH**, **G1-2D-b-4OH**, **G1-4D-a-8OH**, **G1-4D-b-8OH**,
 - G1.5 oznaczonych w publikacji symbolami **G1.5-1iBu-a-2SiH**, **G1.5-1iBu-b-2SiH**, **G1.5-1iBu-c-2SiH**, **G1.5-2D-b-4SiH**, **G1.5-4D-b-8SiH**,

- G2 oznaczonych w publikacji symbolami **G2-1iBu-a-2a-4OH**, **G2-1iBu-b-2b-4OH**, **G2-2D-b-4b-8OH**, **G2-4D-b-8b-16OH**;
- opracowanie trzech metod oczyszczania polioliowych dendrymerów sileskwioksanowych o generacji G1 w zależności od stosowanego rdzenia klatki;
- zbadanie stabilności otrzymanych dendrymerów G1.5 w warunkach atmosferycznych po czasie 5 i 60 dni dla układu **G1.5-4D-b-8SiH** oraz po 6 i 12 miesięcy dla układu **G1.5-1iBu-b-2SiH** poprzez wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ^1H oraz ^{29}Si NMR;
- zbadanie rozpuszczalności wybranych dendrymerów: **G1-1iBu-a-2OH**, **G1-1iBu-b-2OH**, **G1-2D-a-4OH**, **G1-2D-b-4OH**, **G1-4D-a-8OH**, **G1-4D-b-8OH**, **G2-4D-b-8b-16OH**;
- prace koncepcyjne i edytorskie związane z przygotowaniem manuskryptu publikacji, m.in. wykonanie odpowiedniego przeglądu literatury, rysunków, tabel oraz przygotowanie Supporting Information;
- przygotowanie projektu abstraktu graficznego;
- współudział w naniesieniu poprawek edytorskich i recenzenckich.

Publikacja nie wchodząca w skład rozprawy doktorskiej

1. Julia Duszczyk, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2023, 10, 888-899.
 - syntezę oraz charakterystykę spektroskopową ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR substratów oznaczonych w publikacji symbolami **4f** oraz **4g**;
 - syntezę, izolację, a także wykonanie analiz i interpretację widm ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR otrzymanych polimerów **6a-d**, **6a-f**, **6a-g**;
 - weryfikację następujących czynników: rodzaj katalizatora (PtO_2 , $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$), czasu prowadzenia reakcji oraz umiejscowienia wiązań reaktywnych (Si-H oraz $\text{Si-HC}=\text{CH}_2$) w substratach na stopień polimeryzacji otrzymanych polimerów (**6a-d/7a-d**, **6a-f/7a-f**, **6a-g/7a-g**);
 - zbadanie rozpuszczalności wybranych układów (**7b-g**, **7c-g**) różniących się dodatkowym ugrupowaniem łącznikiem $-\text{OSi}(\text{Me}_2)-$;
 - optymalizację warunków przygotowania folii na płytkach szklanych do dalszych badań właściwości fizykochemicznych;
 - współtworzenie manuskryptu publikacji m.in. rysunków (Fig. 9), tabel (Table 1, Table 2, Table 3) oraz współtworzenie Supporting Information,
 - współudział w przygotowaniu projektu abstraktu graficznego;
 - współudział w naniesieniu poprawek edytorskich i recenzenckich.

..... Aleksandra Mrzygłód

Mgr Aleksandra Mrzygłód

Poznań, 15.01.2024

Prof. UAM dr hab. Beata Dudziec
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach:

1. Aleksandra Mrzygłód, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Vinyl- and chloromethyl-substituted mono- T_8 and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems*, **Dalton Transaction**, **2022**, 51, 1144-1149
2. Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszcza, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 4587-4596
3. Aleksandra Mrzygłód, M. Pilar Garcia Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, *Metallo dendrimers unveiled: investigation the formation and features of double-decker silsesquioxane-based silylferrocene dendrimers*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, 62, 41, 16932–16942
4. Aleksandra Mrzygłód*, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, *Exploring polyol-functionalized dendrimers with silsesquioxane cores*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, 62, 51, 21343-21352
5. Julia Duszcza, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 888-899

mój wkład autorski obejmuje:

- opracowanie koncepcji badań oraz zaplanowanie szlaków syntezy,
- współudział w optymalizacji warunków prowadzenia reakcji,
- współudział w dyskusji oraz interpretacji uzyskanych wyników,
- współtworzenie i korektę manuskryptów publikacji wraz z Supporting Information,
- korespondencję z edytorami i recenzentami.



Prof. UAM dr hab. Beata Dudziec

Dr Julia Duszcak-Kaczmarek
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, 08.01.2024

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorki obejmuje:

1. Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszcak, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 4587-4596.
 - optymalizację warunków prowadzenia syntez oraz wykonanie analiz i interpretację widm spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR wodoropodstawionych dendrymerów silseskwioxanowych typu double-decker oznaczonych w publikacji symbolami **G0-2D-2H**, **G1-2D-4H**, **G0-4D-4H** oraz **G1-4D-8H**;
 - opracowanie **Metody I** oczyszczania dendrymerów o rdzeniu DDSQ;
 - otrzymanie kryształów do pomiarów rentgenostrukturalnych (**G0-4D-4H** oraz **G1-2D-4H**);
 - udział w przygotowaniu Supporting Information.
2. Julia Duszcak, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 888-899.
 - optymalizację warunków prowadzenia syntez i izolacji związku oznaczonego w publikacji symbolem **1c**;
 - uzyskanie kryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych dla związków oznaczonych symbolami: **1b** oraz **1c**;
 - przeprowadzenie testów kinetycznych reakcji modelowych molekularnych układów oznaczonych w publikacji symbolami: **3a-Vi**, **3b-H** oraz **3c-H**, a także wykonanie analiz i interpretację widm spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si oraz FT-IR powyższych układów;
 - syntezę, izolację oraz wykonanie analiz i interpretację widm ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR otrzymanych polimerów oznaczonych w publikacji symbolami **7b-d**, **7b-e**, **7b-f**, **7b-g**, **7b-h**, **7c-d**, **7c-e**, **7c-f**, **7c-g**, **7c-h**, a także badania optymalizacyjne dla tych układów
 - współtworzenie manuskryptu publikacji m.in. rysunków, tabel oraz Supporting Information;
 - współudział w przygotowaniu projektu abstraktu graficznego;
 - współudział w naniesieniu poprawek edytorskich i recenzenckich.



Dr Julia Duszcak-Kaczmarek



Dr Monika Rzonsowska
Wydział Chemii
Centrum Zaawansowanych Technologii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, 10.01.2024

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorski obejmuje:

1. Aleksandra Mrzygłód, M. Pilar Garcia Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, *Metallo-dendrimers unveiled: investigation the formation and features of double-decker silsesquioxane-based silylferrocene dendrimers*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, **62**, 41, 16932–16942
 - syntezę substratów oznaczonych w pracy symbolem **G0-DDSQ-4OSiH** oraz **G0-DDSQ-4OSiVi**;
 - współdział w interpretacji i analizie uzyskanych wyników.
2. Aleksandra Mrzygłód*, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, *Exploring polyol-functionalized dendrimers with silsesquioxane cores*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, **62**, 51, 21343-21352
 - syntezę substratów oznaczonych w pracy symbolami **iBuT₈-OSiH**, **DDSQ-2SiH**, **DDSQ-4OSiH**;
 - współdział w interpretacji i analizie uzyskanych wyników.
3. Julia Duszczyk, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, **10**, 888-899
 - syntezę oraz charakterystykę spektroskopową ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz FT-IR substratu oznaczonego w publikacji symbolem **1a**;
 - współdział w interpretacji i analizie uzyskanych wyników.

dr Monika Rzonsowska

Dr Katarzyna Mituła
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, 09.01.2024

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższym artykule mój wkład autorski obejmuje:

1. Julia Duszcak, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2023, 10, 888-899

- syntezę oraz charakterystykę spektroskopową ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz FT-IR substratu oznaczonego w publikacji symbolem **1b**;
- współtworzenie manuskryptu publikacji m.in. rysunków;
- współudział w przygotowaniu projektu abstraktu graficznego.



.....
dr Katarzyna Mituła

Dr Rafał Januszewski
Wydział Chemii, Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, 01.02.2024

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorski obejmuje:

1. Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszczak, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 4587-4596
 - optymalizację warunków prowadzenia syntez oraz izolacji dendrymerów silseskwioxanowych typu T₈ oznaczonych w publikacji symbolami **G1-8T-16H** oraz **G1-8T-24H**, a także wykonanie i interpretację analiz spektroskopii ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR oraz FT-IR otrzymanych układów;
 - współdziałanie w przeprowadzeniu reakcji redukcji *in situ* na przykładzie syntezy **G1-4D-8H**;
 - syntezę i izolację, a także charakterystykę spektroskopową układów **G1-16T-16epoxy** oraz **G1-16T-16octyl** otrzymanych w reakcji hydrosililowania;
 - syntezę, izolację wraz z charakterystyką spektroskopową dendrymeru o generacji G2, oznaczonego w publikacji symbolem **G2-16T-32H**;
 - współtworzenie manuskryptu publikacji, m.in. wykonanie odpowiedniego przeglądu literatury oraz przygotowanie Supporting Information;
 - współdziałanie w naniесieniu poprawek edytorskich i recenzyjnych.
2. Julia Duszczak, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 888-899.
 - wykonanie pomiarów termogravimetrycznych substratów i produktów oraz interpretację uzyskanych wyników.



oraz interpretację
Signed by /
Podpisano przez:

Rafał Janusz
Januszewski

Date / Data:
2024-02-01
16:36

dr Rafał Januszewski

PhD M^a Pilar García Armada
Full Professor of Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering and Environment
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Universidad Politécnica de Madrid
C/ José Gutierrez Abascal, 2, 28006 Madrid, Spain

Madrid, 12.12.2023

Declaration of co-authorship

I acknowledge my contribution to the following publication:

1. Aleksandra Mrzygłód, M. Pilar Garcia Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, *Metallo-dendrimers unveiled: investigation the formation and features of double-decker silsesquioxane-based silylferrocene dendrimers*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, 62, 41, 16932–16942.
 - supervision of electrochemical research and analysis (cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy);
 - preparation of graphics (Figures 4 -7 and Figures S12-S16);
 - co-writing of the manuscript fragments specifically focusing on the electrochemical research;
 - involvement in addressing and preparing responses to comments from reviewers concerning electrochemical part of the paper.



Firmado
digitalmente por
GARCIA ARMADA
MARIA PILAR -
00679966V
Fecha: 2023.12.14
17:44:26 +01'00'

PhD M^a Pilar García Armada

Poznań, 15.12.2023

Prof. dr hab. Maciej Kubicki
Wydział Chemii, Zakład Krystalografii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorski obejmuje:

1. Aleksandra Mrzygłód, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Vinyl- and chloromethyl-substituted mono- T_8 and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems*, **Dalton Transaction**, **2022**, 51, 1144-1149.

- rentgenowską analizę strukturalną oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników dla próbek kryształów oznaczonych w publikacji symbolami **DDSQ-t(OSiVi₃)**, **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**.

2. Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszcza, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 4587-4596.

- rentgenowską analizę strukturalną oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników dla próbek kryształów oznaczonych w publikacji symbolami **G0-4D-4H**, **G1-2D-4H**.

3. Julia Duszcza, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 888-899.

- rentgenowską analizę strukturalną oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników dla próbek kryształów oznaczonych w publikacji symbolami **1b**, **1c**.



PODPIS ZAUFANY
MACIEJ
KUBICKI
14.12.2023 11:51:55 [GMT+1]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

Prof. dr hab. Maciej Kubicki

Poznań, 05.01.2024

Dr inż. Marek Nowicki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Fizyki
Politechnika Poznańska
Centrum Zaawansowanych Technologii UAM

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorski obejmuje:

1. Aleksandra Mrzygłód, M. Pilar Garcia Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, *Metallo-dendrimers unveiled: investigation the formation and features of double-decker silsesquioxane-based silylferrocene dendrimers*, **Inorganic Chemistry**, **2023**, **62**, 41, 16932–16942
 - wykonanie zdjęć SEM (Skaningowy Mikroskop Elektronowy) zmodyfikowanych elektrod platynowych dla układów **G1-DDSQ-Fc₈** oraz **G2-DDSQ-Fc₁₆** oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników.
2. Julia Duszczyk, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, **10**, 888-899
 - wykonanie pomiarów nanoindentacji oraz zdjęć SEM (Skaningowy Mikroskop Elektronowy) powłok wybranych układów polimerowych na płytkach szklanych oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników.



Dr inż. Marek Nowicki

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że w poniższych artykułach mój wkład autorski obejmuje:

1. Aleksandra Mrzygłód, Rafał Januszewski, Julia Duszczał, Michał Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Beata Dudziec*, *Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 4587-4596
 - wykonanie pomiarów chromatografii żelowej (GPC) wybranych dendrymerów oraz także interpretację i analizę uzyskanych wyników.
2. Julia Duszczał, Aleksandra Mrzygłód, Katarzyna Mituła, Michał Dutkiewicz, Rafał Januszewski, Monika Rzońsowska, Beata Dudziec*, Marek Nowicki, Maciej Kubicki, *Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks*, **Inorganic Chemistry Frontiers**, **2023**, 10, 888-899
 - wykonanie pomiarów chromatografii żelowej (GPC) oraz kąta zwilżenia (WCA) wybranych układów polimerowych oraz interpretację i analizę uzyskanych wyników.



Dr inż. Michał Dutkiewicz



7. Kopie publikacji stanowiących rozprawę doktorską

PAPER



Cite this: *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 1144

Received 25th November 2021.

Accepted 4th December 2021

DOI: 10.1039/d1dt04012j

rsc.li/dalton

Vinyl- and chloromethyl-substituted mono- T_8 and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems†

Aleksandra Mrzygód,^{a,b} Maciej Kubicki^a and Beata Dudziec^{*,a,b}

We report the series of G1 and G1.5 dendritic systems with mono- T_8 SQs and DDSQ as specific types of dendron and dendrimer cores, respectively. The trivinyl- and tri(chloromethyl)-derivatives were obtained *via* hydrolytic condensation followed by the hydrosilylation reaction, optimized to yield selectively β -products. Their structures were confirmed by spectroscopic and XRD analyses. It is the first example of double-decker SQs used as cores for the construction of a low generation of dendrimer featuring specific dumbbell frameworks expanding in two or four directions.

Introduction

Hybrid compounds have gained much interest due to their dual properties deriving from both organic and inorganic fragments. Silsesquioxanes (SQs) may be distinguished as their specific representatives. They are characterized by the presence of an inorganic Si–O–Si core and organic substituents attached to silicon atoms. There are several types of SQ structures: random, ladder, cage, open cage and double-decker silsesquioxanes (DDSQs).^{1,2} Because of their unique properties, *e.g.* nanosized dimension, thermal stability, and most of all, ideal processability, they have found many applications from materials chemistry, catalysis, optoelectronics to medicine.^{3–5} Dendrimers are polymeric compounds with well-defined, extensive and 3D structured spherical systems.^{6,7} They are built of multifunctional cores and attached branched dendritic arms which constitute the dendrimer's generation (G), determining its size. Their properties are related to the type and number of functional groups.⁶

The scientific information on the use of silsesquioxanes as dendrimer cores is limited mainly to the octafunctional T_8 cubic frameworks. The eight reactive groups of the Si–O–Si core constitute the G0 generation and the simple modifi-

cations allow us to multiply this amount to build-up next generations.^{8,9} In addition, there are only a few reports on monofunctional cubic T_8 SQs that exhibit interesting *e.g.* amphiphilic, film-forming properties.^{9,10} Nonetheless, the SQ-based dendritic systems have found some applications, *e.g.* in medicine as a drug and gene delivery agent or MRI agent, as electrode modifiers or in catalysis.^{11–14} However, the use of SQs as dendritic cores still seems unexplored, especially in the area of using DDSQs. Due to their different symmetry than closed di-functional (D_2T_8)¹⁵ and open tetra-functional (M_4T_8)¹⁶ DDSQs, they are distinct in the number of reactive groups at G0. Therefore, the construction of the following dendrimer's branches may be easier due to the less steric hindrance of these arms and their expansion in two or four directions *vs.* eight in the case of T_8 . In this way, the possible DDSQ-based dendrimers may exhibit a kind of dumbbell structure, *i.e.* different from the spherical structure for T_8 -based systems.

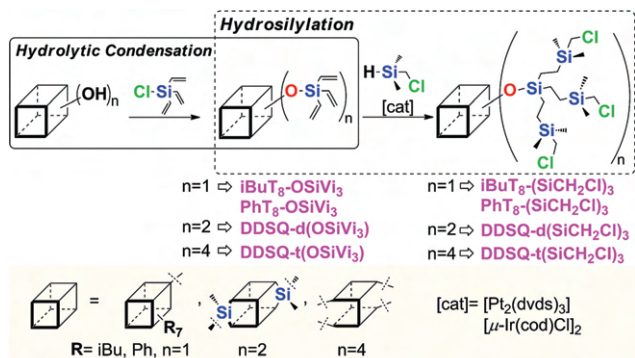
The crucial aspect in determining the possibility to expand a dendrimer's generation is the type of functional group that requires the respective class of protocol for its modification. At this point, silsesquioxanes seem to be ideal representatives for use as dendritic cores as they possess specific reactive moieties attached to the silicon, *e.g.* Si–OH, Si–H, Si–CH=CH₂, *etc.* to be functionalized in a range of processes such as hydrolytic condensation, Grignard reaction, reduction, hydrosilylation, cross-metathesis, nucleophilic substitution, Heck or Sonogashira coupling or Friedel–Crafts reaction.^{5,13,17–23}

Herein, we present our studies on the use of diverse SQ frameworks as specific cores of dendrimers. The formation of dendrons using mono- T_8 SQs and di- and tetrafunctional DDSQs based on a sequence of hydrolytic condensation (HC) and hydrosilylation reactions is revealed (Scheme 1). The intro-

^aFaculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznan, Poland.
E-mail: beata.dudziec@gmail.com

^bCentre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznan, Poland

†Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures, analytical data of isolated compounds and CIF data for DDSQ-t(OSiVi₃) and semi-DDSQ-d(OSiVi₃). CCDC 2093718 and 2093719. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1dt04012j



Scheme 1 Synthetic path to yield mono- T_8 , di- and tetrafunctional DDSQs as dendrimer cores obtained *via* hydrolytic condensation followed by hydrosilylation.

duction of Si-vinyl and Si- CH_2Cl groups, respectively, opens up multiple modification possibilities. For the vinyl group coupling or cross-metathesis process, hydrosilylation may be used as we applied. The Si- CH_2Cl group may be an important synthon to be used in other reaction types, *e.g.* substitution with acrylic salt, imidazole or CuAAC click reaction that was reported for T_8 frameworks.^{3,18,24,25} In this work, the trivinylsilyl moiety is attached to the Si-O-Si core that depending on the type of the SQs may be one group as in the T_8 -based dendron or two- and four in DDSQ, respectively, creating as a result 3, 6 and 12 new potential arms to be expanded in further modifications. To the best of our best knowledge, it is the first report on using DDSQs as a dendrimer core constituting dumbbell-type frameworks.

Results and discussion

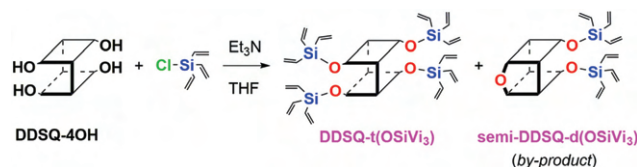
Hydrolytic condensation of mono- T_8 silanol and di- and tetra- T_8 silanol

The first step was to obtain G1 vinyl substituted dendritic systems, *i.e.* to use hydroxyl mono- T_8 and di-DDSQ derivatives (synthesized before use^{26,27}) and trivinylchlorosilane (**ClSi**) *via* hydrolytic condensation. As a reaction model, the synthesis of **iBuT₈-OSiVi₃** was chosen. The synthetic protocol was based on the literature, but with modified stoichiometry *i.e.* $[\text{iBuT}_8\text{-OH}]:[\text{ClSi}]:[\text{Et}_3\text{N}] = 1:1.05:1.5$.²⁸ However, it turned out that the ²⁹Si NMR spectrum of the crude product revealed the presence of additional peaks at -66.72 and -67.83 ppm deriving from unreacted iBu-silanol.²⁸ Since the complete consumption of silanol is essential, a change in the reagent stoichiometry was required and the amount of **ClSi** and Et_3N was raised to $[\text{iBuT}_8\text{-OH}]:[\text{ClSi}]:[\text{amine}] = 1:1.5:2.5$. This resulted in the synthesis of pure **iBuT₈-OSiVi₃** in an 85% yield. The elaborated model reaction conditions were applied for the efficient formation of **PhT₈-OSiVi₃**. Unfortunately, these conditions were not sufficient for the synthesis of DDSQ compounds. In the case of the effective synthesis of **DDSQ-d(OSiVi₃)** (0.152 g, 0.13 mmol), the amount of **ClSi** (0.054 mL, 0.33 mmol)

needed to be increased to 30% excess per one Si-OH group and only the use of 2.2 equiv. of Et_3N (0.078 mL, 0.56 mmol) per one reactive group enabled its $>99.9\%$ conversion. This may be due to the greater steric hindrance of the Si-OH groups preventing their full substitution.

However, the results obtained for tetrakis(trivinyl)-substituted double-decker silsesquioxane (**DDSQ-t(OSiVi₃)**) seemed to be quite unprecedented. The standard hydrolytic condensation methodology for tetra-DDSQ systems, which is used by our group,²⁷ was also applied in this case (stoichiometry $[\text{DDSQ-4OH}]:[\text{ClSi}]:[\text{Et}_3\text{N}] = 1:4.2:6$; 0.201 g, 0.19 mmol:0.129 mL, 0.79 mmol:0.157 mL, 1.13 mmol) (Scheme 2).

However, the ¹H NMR of the crude reaction product that was performed to verify the completion of the reaction revealed the presence of the product mixture (small, additional resonance lines observed in the presence of a range of vinyl groups, Fig. 1a). It was decided to precipitate the obtained mixture in MeCN (acetonitrile) to get pure **DDSQ-t(OSiVi₃)** which is schematically presented step-by-step in Fig. S3 of the ESI.† In the beginning, a small amount of Ph₈POSS precipitated that was separated. The decant (I) was left undisturbed and a few days later some crystals appeared that were amenable for the measurement. Unexpectedly, the XRD analysis confirmed the formation of one-side closed cages, the so-



Scheme 2 Synthetic path to obtain **DDSQ-t(OSiVi₃)** *via* hydrolytic condensation.

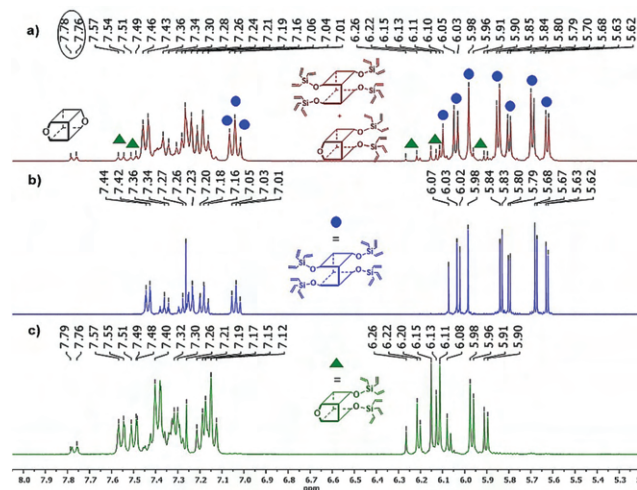


Fig. 1 A selected range of stacked ¹H NMR spectra of (a) a mixture of **DDSQ-t(OSiVi₃)** and **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**, (b) **DDSQ-t(OSiVi₃)**, (c) **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**.

called **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** that was obtained as a by-product. Interestingly, the decant (II) left from the separated crystal **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** for a few days revealed the presence of a new crystalline material the XRD analysis of which proved it to be **DDSQ-t(OSiVi₃)**. As crystallization is proved to be one of the known isolation methods for SQs,^{30,31} we also tried to verify another precipitating solvent, *e.g.* MeOH (described in Fig. S4 in the ESI†). The precipitation of crude product mixture in cold MeOH enables the separation of a solid the ¹H NMR analysis of which confirmed it to be still a mix of **DDSQ-t(OSiVi₃)** with a small amount of **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** as a by-product. The second precipitation of the resulting sediment in MeOH allowed us to separate pure **DDSQ-t(OSiVi₃)** in a solid-state. Moreover, in the decant (I) obtained after the first precipitation, some crystals appeared that the ¹H NMR analysis confirmed to be also pure **DDSQ-t(OSiVi₃)**. As a result, these two solvents were studied to separate **DDSQ-t(OSiVi₃)** from the reaction mixture and a procedure for its efficient isolation was established as two-fold participation in MeOH.

Perspective views of obtained crystals of **DDSQ-t(OSiVi₃)** and **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** are shown in Fig. S1 in ESI†; the crystal structures confirm the proposed synthetic route. The geometrical characteristics of both molecules are well within typical ranges: the mean values of the Si–O bond lengths are 1.619(10) Å in **DDSQ-t(OSiVi₃)** and 1.617(9) Å in **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**; the appropriate values for Si–C distances are 1.847(18) Å in **DDSQ-t(OSiVi₃)** and 1.849(7) Å in **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**. The O–Si–O angles are also typically in a wider range—135.28(16)°–161.84(19)° in **DDSQ-t(OSiVi₃)** and 140.10(8)°–161.48(10)° in **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**. In the crystal structure of **DDSQ-t(OSiVi₃)**, each molecule has 12 closest neighbours, which give an architecture that is overall similar to the closest-packed hexagonal network. For these 12 closest molecules, the centroid-to-centroid distances are in a relatively narrow range, 13.52–15.64 Å, and the next molecule is more than 19 Å from the central one. The case of **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** is less clear. There are 12 contacts within 15.2 Å, but the spread is larger (11.2–15.2 Å) and the gap to the next molecule is smaller.

In addition, a test of different HC reagent stoichiometry was performed to eliminate the issue of lack of trivinylchlorosilane (ClSi) in the reaction system as a conclusion of one-side closed cage semi-DDSQ formation. This is aimed at the verification of the possibility to obtain **DDSQ-t(OSiVi₃)** as the only product with a better yield. The reaction with a higher loading of ClSi, *i.e.* 6 equiv. per 1 mol of DDSQ-4OH and the same amount of triethylamine was carried out. The ratio of **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** to **DDSQ-t(OSiVi₃)** products obtained in the crude mixture was calculated based on ¹H NMR analysis (Fig. S5 in the ESI†) and is estimated at 1 : 5.6. Our original reaction stoichiometry, *i.e.* 4.2 equiv. of ClSi per 1 mol of DDSQ-4OH, resulted in the obtaining of products mixture at a ratio of 1 : 8.4. Interestingly, a higher amount of trivinylchlorosilane does not lead to the exclusive formation of **DDSQ-t(OSiVi₃)** as expected. In this process, the aspect of steric and electronic factors of chlorosilanes may also play an important role in the formation of respective hydrolytic condensation

products and also suggest the more complex mechanism of this process. This research is in accordance with our current studies concerning the investigation of the DDSQ-4OH hydrolytic condensation process.²⁹

Vinyl-substituted DDSQs were characterized by spectroscopic methods. Fig. 1 shows the comparison of the ¹H NMR stacked spectra of the post-reaction products mixture (a), **DDSQ-t(OSiVi₃)** (b) and **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** (c). **DDSQ-t(OSiVi₃)** is distinguished by the additional triplet at 7.03 ppm (*J*_{HH} = 7.6 Hz) derived from =C–H (Ph) and the vinyl groups peaks in a range 5.61–6.09 ppm. For **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**, the range of vinyl protons is low-field shifted to 5.88–6.25 ppm and two additional doublets at 7.49 ppm (*J*_{HH} = 6.6 Hz) and 7.55 ppm (*J*_{HH} = 6.8 Hz) were observed. In addition, due to the differences in the chemical surrounding of respective silicon atoms, the ²⁹Si NMR shows some discrepancies (Fig. 2). As **DDSQ-t(OSiVi₃)** is a symmetric molecule, only two peaks deriving from the Si–O–Si are observed at –75.20 and –78.57 ppm. In contrast, the ²⁹Si NMR spectrum of **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** reveals the presence of three peaks at –75.75, –76.27 and –78.03 ppm. A similar analogy was observed in the case of other tetra-functional DDSQ derivatives.²⁹

As a result of conducted results, the tri-vinyl derivatives of monosubstituted T₈ and di- and tetrasubstituted DDSQs were effectively obtained in high yields (71–91%). The specificity of individual core type, *i.e.* its symmetry but also the number of functional groups attached to it affect the physical properties of these systems, *e.g.* solubility. Interestingly, the distinction of each molecule is so big that it requires an individual protocol for its purification. For example, **iBuT₈-OSiVi₃** and **PhT₈-OSiVi₃** were obtained upon single precipitation in cold MeOH. In contrast, **DDSQ-d(OSiVi₃)** needs slow precipitation, *i.e.* to be left for a few days in MeOH in the refrigerator and **DDSQ-t(OSiVi₃)**

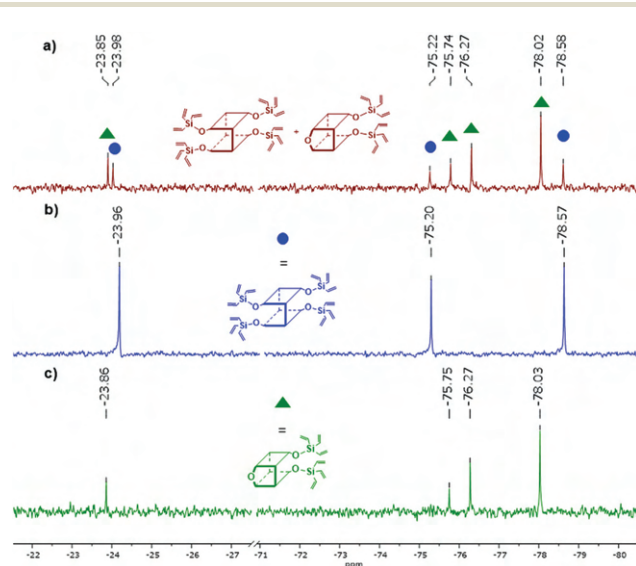


Fig. 2 A selected range of stacked ²⁹Si NMR spectra of (a) a mixture of **DDSQ-t(OSiVi₃)** and **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**, (b) **DDSQ-t(OSiVi₃)**, (c) **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**.

requires a two-fold participation procedure in MeOH, described in detail in the ESI, Sect. 3.1.1.†

Modification of G1 dendritic system *via* hydrosilylation reaction

The presence of vinyl groups in the structures of the obtained SQ systems (**iBuT₈-OSiVi₃**, **PhT₈-OSiVi₃**, **DDSQ-d(OSiVi₃)**, and **DDSQ-t(OSiVi₃)**) enables easy modification in at least a few catalytic reactions, *e.g.* hydrosilylation, cross-metathesis, or Heck or silylative coupling.^{19,20} However, in the case of the last three processes mentioned, the type of reagents limits the possibility for its further expansion as a dendrimer. In our research, the hydrosilylation reaction was chosen because of its high effectiveness and selectivity, and easy access to different types of reagents.²¹ Depending on the catalyst and reaction conditions, the selectivity of the process may be modulated to form desired products. Its selectivity towards the formation of the β -product is the essence of dendrimer chemistry.^{32,33} For this and also as we are experienced in the selective use of hydrosilylation in SQs,^{34,35} the vinyl substituted silsesquioxanes were the ideal reagents to be tested. Each of the obtained vinyl SQs was reacted with chloromethyl-(dimethyl)silane (**SiH**) to obtain the G1.5 generation with chloromethyl-Si- as a new type of reactive group.¹⁸

For this, **iBuT₈-OSiVi₃** was used as a model reagent to react with **SiH** to elaborate optimal reaction conditions enabling the formation of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**. The first test was carried out in the presence of a Karstedt's catalyst ($[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$) at 95 °C for 24 h, according to the literature.³⁴ The FT-IR analysis was employed to monitor the reaction progress due to the analysis of the changes in the area of bands at *ca.* $\bar{\nu} = 3050$ and $\bar{\nu} = 1600$ cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations of the =CH and C=C bonds, respectively (the stacked spectra of **iBuT₈-OSiVi₃** and **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃** shown in Fig. S6 in the ESI†). In addition, the appearance of a new band at *ca.* $\bar{\nu} = 727$ cm^{-1} in the case of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃** may be attributed to the stretching vibration of the C-Cl bond. However, in some examples, the hydrosilylation results were not selective towards the formation of the β -product. The ¹H NMR and ²⁹Si NMR spectra obtained for the reaction mixture after the hydrosilylation of **iBuT₈-OSiVi₃** using $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (Table 1, entry 1, Fig. 3) revealed the presence of the α and β hydrosilylation products. In the ¹H NMR spectrum, a small doublet at 2.84 ppm ($J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz) that corresponds to the protons of the CH₂-Cl groups of the α product was observed next to the singlet at 2.79 ppm (from β product) (Fig. 3(a)). In addition, the ²⁹Si NMR analysis confirmed the presence of the α product, due to the additional peaks at 11.97, 5.66, -109.88 ppm, respectively (Fig. 3(b)). Simple modifications of the reaction conditions, *e.g.* lowering the temperature to 90 °C, enabled α -product forming with higher susceptibility (entry 2, α -18%). In the case of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**, the selective formation of the β -product was achieved by the change of catalysts to $[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (entry 3).³⁶

It is known, that even insignificant changes in the reagents structures, *e.g.* the presence of specific functionality or a group

Table 1 Hydrosilylation of trivinyl-substituted silsesquioxanes with **SiH**^a

Entry	Substrate	Catalyst	Si-Vi conversion [%] (isolation yield [%])	Selectivity: α : β [%]
1	iBuT₈-OSiVi₃	$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$	>99 (90)	7 : 93
2		$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^b$		18 : 82
3		$[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2^c$		1 : 99
4	PhT₈-OSiVi₃	$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$	>99 (64)	20 : 80
5		$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^b$		5 : 95
6		$[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2^c$		26 : 74
7	DDSQ-d(OSiVi₃)	$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^d$	>99 (65)	11 : 89
8		$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^b, d$		7 : 93
9		$[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2^e$		1 : 99
10	DDSQ-t(OSiVi₃)	$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^f$	>99 (94)	1 : 99
11		$[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^b, f$		1 : 99
12		$[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2^g$	85–90	—

^a Experimental conditions: Toluene, Ar, 24 h, $T = 95$ °C, $[\text{SQ}] : [\text{cat}] : [\text{silane}] = 1 : 3 \times 10^{-4} : 3.3$. The selectivity of α - and β -product formation was determined on the basis of ¹H NMR. ^b $T = 90$ °C. ^c $[\text{SQ}] : [\text{cat}] : [\text{silane}] = 1 : 5 \times 10^{-3} : 3.3$. ^d $[\text{SQ}] : [\text{cat}] : [\text{silane}] = 1 : 6 \times 10^{-4} : 6.6$. ^e $[\text{SQ}] : [\text{cat}] : [\text{silane}] = 1 : 9 \times 10^{-3} : 6.6$. ^f $[\text{SQ}] : [\text{cat}] : [\text{silane}] = 1 : 12 \times 10^{-4} : 13.8$. ^g $[\text{SQ}] : [\text{cat}] : [\text{silane}] = 1 : 18 \times 10^{-3} : 13.8$.

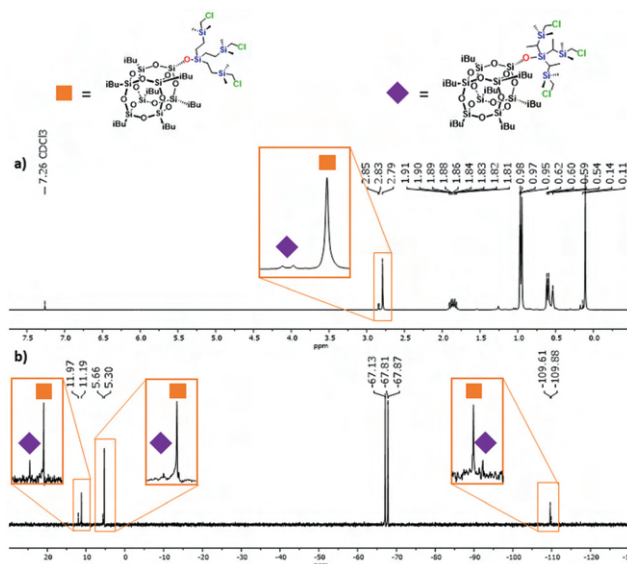


Fig. 3 A selected range of stacked ¹H NMR (a) and ²⁹Si NMR (b) spectra of the α and β hydrosilylation product mixture obtained by the hydrosilylation of **iBuT₈-OSiVi₃** using $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (Table 1, entry 1).

type may influence the result of the hydrosilylation reaction. It was noted in our previous studies on SQs that sometimes they should be treated individually.³⁴

In this case, the change in the inert group from **iBu** to **Ph** on SQ core affects the electronic and steric properties of **PhT₈-OSiVi₃**. As a result, the optimal conditions set were different from those for its **iBu** counterpart and only 5% of the α -product was formed (entries 4–6). The optimal reaction conditions elaborated for **iBuT₈-OSiVi₃** and **PhT₈-OSiVi₃** were tested for the double-decker reagents (**DDSQ-d(OSiVi₃)** and **DDSQ-t(OSiVi₃)**). In the case of **DDSQ-d(OSiVi₃)**, the desired

β -product **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃** was formed in the presence of [μ -Ir(cod)Cl]₂ (entry 9). In contrast, to form **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃** in the highest yield and selectivity, the appliance of [Pt₂(dvds)₃] was required and the temperature did not affect the selectivity of the reaction. Interestingly, the most branched system **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃** was suspected to be the hardest to synthesize but it turned out to be just the opposite. As it has been shown, each SQ system had to be treated individually for the use of hydrosilylation as a modification tool. It may appear to be the tendency in the chemistry of silsesquioxanes, contrary to the analogous reactions with simple silanes. Nonetheless, all of the compounds were obtained in high yield and characterized spectroscopically (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR and FT-IR).

The presence of two different silsesquioxane cores and also the diverse type and the number of inert or functional groups are essential for their physical properties.² As the obtained compounds are planned to be further used in the formation of the next-generation dendrimers, their solubility is crucial. Therefore, it was decided to verify the solubility of these eight compounds (**iBuT₈-OSiVi₃**, **PhT₈-OSiVi₃**, **DDSQ-d(OSiVi₃)**, **DDSQ-t(OSiVi₃)**, **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **PhT₈-(SiCH₂Cl)₃**, **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃**, and **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃**) in common solvents, *i.e.* DCM, Et₂O, THF, toluene, MeOH, MeCN and *n*-hexane. The procedure involved using 20 mg of a compound followed by a slow dropwise addition of a respective solvent to obtain a clear, transparent solution (Table S2 in the ESI†). In the case of samples, where 7 mL of a solvent was added with no significant change in sample solubility, the compound was treated as insoluble. All the obtained products are well soluble in solvents with medium polarity (polarity index is in a range 2.3–4.2), *i.e.* in toluene, diethyl ether, DCM and THF (15–600 μ L). Only **PhT₈-OSiVi₃** was insoluble in Et₂O, MeOH, MeCN and *n*-hexane. When the polarity of the solvents was increasing, *e.g.* methanol and acetonitrile, the tested compounds were insoluble, and a white solid was formed. However, **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃** in MeOH and MeCN was in a form of oil. In addition, **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃** was observed to dissolve in 7 mL of acetonitrile. Interesting results were obtained for *n*-hexane, which is nonpolar (polarity index = 0.0) and is usually used for DDSQs precipitation. While **DDSQ-t(OSiVi₃)** needed 7 mL of *n*-hexane and the solution was still cloudy, **DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃** and **DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃** are nicely soluble in it. For DDSQ derivatives, the expansion of these two or four arms and the introduction of chloroaliphatic chains affect their better solubility in non-polar solvents. This is a significant advantage to be noted as it enables the selective separation of desired products from unreacted SQ substrate that is often problematic due to their resemblance.

Conclusion

In conclusion, we reported the effective synthesis of G1 and G1.5 dendritic systems with mono-T₈ and di- and tetra-DDSQ cores bearing vinyl- and chloromethyl-functionalities. The synthetic protocol for their obtaining was based on the hydrolytic

condensation followed by the hydrosilylation reaction. In both the processes, their conditions were optimized to gain higher selectivity and yields of desired compounds. In addition, the formation of a new type of DDSQ functionalized only on one side of the Si–O–Si skeleton was confirmed by XRD. To the best of our knowledge, this is the first reported use of di- and tetrafunctional DDSQs as the cores of dendrimers. The presence of reactive chloromethyl-Si-groups in the final products enables further modification to get a higher generation of dendritic systems, *i.e.* in nucleophilic substitution or to form organic imidazolium salts.^{18,24}

Author contributions

B.D. designed the experiment, supervised and co-wrote the manuscript; A.M. performed the experiments, analysed data and wrote the original manuscript draft; M.K. carried out the X-ray analysis and description. All authors read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The work was supported by the National Science Centre (Poland) Project OPUS UMO 2016/23/B/ST5/00201 and NCBR POWR.03.05.00-00-Z303/17. The authors are grateful to Mr Jan Jarożek for the project of the graphical abstract.

References

- 1 B. Dudzic and B. Marciniak, *Curr. Org. Chem.*, 2017, **21**, 2794–2813.
- 2 D. B. Cordes, P. D. Lickiss and F. Rataboul, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2081–2173.
- 3 M. Dutkiewicz, H. Maciejewski and B. Marciniak, *Synthesis*, 2009, 2019–2024.
- 4 C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.
- 5 Y. Du and H. Liu, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 5396–5405.
- 6 F. Najafi, M. Salami-Kalajahi and H. Roghani-Mamaqani, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2021, **18**, 503–517.
- 7 D. Y. Son, *Silicon-Based Dendrimers and Hyperbranched Polymers*, John Wiley & Sons, LTD., 2009, vol. 3.
- 8 K. Matsumoto, K. Nishi, K. Ando and M. Jikei, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 4758–4765.
- 9 K. Naka and Y. Irie, *Polym. Int.*, 2017, **66**, 187–194.
- 10 L. Song, S. Peng and Y. Shu, *Adv. Mater. Res.*, 2011, **148–149**, 1212–1216.

- 11 M. Tan, X. Wu, E. K. Jeong, Q. Chen, D. L. Parker and Z. R. Lu, *Mol. Pharm.*, 2010, **7**, 936–943.
- 12 T. L. Kaneshiro, X. Wang and Z. R. Lu, *Mol. Pharm.*, 2007, **4**, 759–768.
- 13 L. Ropartz, K. J. Haxton, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin and D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4323–4334.
- 14 Z. Li, J. Hu, L. Yang, X. Zhang, X. Liu, Z. Wang and Y. Li, *Nanoscale*, 2020, **12**, 11395–11415.
- 15 Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ootake, J. Inagaki, K. Yoshida and K. Ohguma, US7449539B2, 2008.
- 16 K. Yoshizawa, Y. Morimoto, K. Watanabe and N. Ootake, US7319129B2, 2008.
- 17 Y. Pu, S. Chang, H. Yuan, G. Wang, B. He and Z. Gu, *Biomaterials*, 2013, **34**, 3658–3666.
- 18 Y. Liu, M. Kigure, K. Koizumi, N. Takeda, M. Unno and A. Ouali, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 15478–15486.
- 19 B. Dudziec, P. Zak and B. Marciniak, *Polymers*, 2019, **11**, 504–543.
- 20 M. Wang, H. Chi, K. S. Joshy and F. Wang, *Polymers*, 2019, **11**, 2098–2118.
- 21 B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk and P. Pawluć, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: a Comprehensive Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
- 22 J. Guan, Z. Sun, R. Ansari, Y. Liu, A. Endo, M. Unno, A. Ouali, S. Mahbub, J. C. Furgal, N. Yodsin, S. Jungstittiwong, D. Hashemi, J. Kieffer and R. M. Laine, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 11115–11119.
- 23 J. Kaźmierczak, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 9337–9342.
- 24 C. Calabrese, V. Campisciano, F. Siragusa, L. F. Liotta, C. Aprile, M. Gruttadauria and F. Giacalone, *Adv. Synth. Catal.*, 2019, **361**, 3758–3767.
- 25 H. Liu, Z. Chen, S. Feng and D. Wang, *Polymers*, 2019, **11**, 2084.
- 26 D. Brząkałski, M. Rzonsowska and B. Dudziec, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e4267.
- 27 K. Mituła, J. Duszczyk, D. Brząkałski, B. Dudziec, M. Kubicki and B. Marciniak, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10370–10373.
- 28 D. Brząkałski, M. Walczak, J. Duszczyk, B. Dudziec and B. Marciniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 4905–4910.
- 29 M. Rzonsowska, K. Mituła, J. Duszczyk, M. Kasperkowiak, R. Januszewski, A. Grzeźkiewicz, M. Kubicki, D. Głowacka and B. Dudziec, *Inorg. Chem. Front.*, 2021, DOI: 10.1039/D1QI01363G.
- 30 M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec and B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 3290–3296.
- 31 V. Ervithayasuporn, R. Sodkhomkhum, T. Teerawatananond, C. Phurat, P. Phinyocheep, E. Somsook and T. Osotchan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 3292–3296.
- 32 P. A. Jaffrès and R. E. Morris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2767–2770.
- 33 K. Kuciński and G. Hreczycho, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **461**, 233–238.
- 34 J. Duszczyk, K. Mituła, R. Januszewski, P. Żak, B. Dudziec and B. Marciniak, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 1086–1091.
- 35 M. Walczak, R. Januszewski, M. Dutkiewicz, A. Franczyk and B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 18141–18145.
- 36 M. Walczak, A. Franczyk and B. Marciniak, *Chem. – Asian J.*, 2018, **13**, 181–186.

Supporting Information for

Vinyl- and chloromethyl- substituted mono- T_8 and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems

Aleksandra Mrzygłód^{a,b}, Maciej Kubicki^a, Beata Dudziec^{*a,b}

^aFaculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznan, Poland. E-mail: beata.dudziec@gmail.com

^bCentre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznan, Poland

Table of Contents:

1.	General considerations	S-2-
2.	Measurements	S-2-
3.	Synthetic procedures	S-4-
3.1.	General synthetic procedure for the vinyl-substituted silsesquioxanes obtained <i>via</i> hydrolytic condensation reaction	S-4-
3.1.1.	Isolation of DDSQ-t(OSiVi₃) and semi-DDSQ-d(OSiVi₃) from the reaction mixture - independent step-by-step procedure in MeCN and MeOH	S-5-
3.1.2.	Test for the synthesis of DDSQ-t(OSiVi₃) with the use of 6 equiv. of trivinylchlorosilane (CISi) per 1 mol of DDSQ-4OH	S-5-
3.2.	General synthetic procedure for the chloromethyl-substituted silsesquioxanes obtained <i>via</i> hydrosilylation reaction	S-6-
4.	Solubility of obtained products	S-7-
5.	Table of isolated compounds	S-8-
6.	Characterization data of the obtained products	S-10-
7.	References	S-30-

1. General Considerations

Tetrasilanol form of DDSQ (C₄₈H₄₄O₁₄Si₈) (DDSQ-4OH), trisilanol (C₂₈H₆₆O₁₂Si₇)(iBuT₈-3OH) and trisilanol (C₄₂H₃₈O₁₂Si₇)(PhT₈-3OH) were purchased from Hybrid Plastics. Acetonitrile, dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), methanol, toluene, chloroform, chloroform-*d*, diethyl ether, *n*-hexane, isopropanol, Karstedt's catalyst – 2% xylene solution, bis(1,5-cyclooctadiene)diiridium(I) dichloride, palladium on activated charcoal, chlorosilanes (tetrachlorosilane, dichloromethylsilane), chloromethyl(dimethyl)silane, 4 Å molecular sieves, triethylamine and silica gel 60 were obtained from Sigma-Aldrich. Trivinylchlorosilane was purchased from Fluorochem. *N,N*-diisopropylethylamine was obtained from TCI. Magnesium sulfide was obtained from Chempur. Ammonium chloride was purchased from WarChem. The following compounds were prepared according to the literature procedures: iBuT₈-OH¹, PhT₈-OH² and DDSQ-2SiOH¹. All solvents were dried by calcium hydride (CaH₂) prior to use and stored under argon over 4Å molecular sieves. All liquid substrates were dried and degassed by bulb-to-bulb distillation. All reactions were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk-line and vacuum techniques.

2. Measurements

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

¹H, ¹³C, and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) were performed on Bruker Ultra Shield 400 and 300 spectrometers using CDCl₃ as a solvent. Chemical shifts are reported in ppm with reference to the residual solvents peaks for ¹H and ¹³C and to TMS for ²⁹Si NMR.

FT-IR spectroscopy

Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Nicolet iS5 (Thermo Scientific) spectrophotometer equipped with a single reflection diamond ATR unit. In all cases, 16 scans at a resolution of 2 cm⁻¹ were collected, to record the spectra in a range of 4000-650cm⁻¹.

X-ray crystallography

Diffraction data were collected by the ω -scan technique, using mirror-monochromated CuK α radiation ($\lambda=1.54178$ Å), at 130(1) on Rigaku SuperNova four-circle diffractometer with Atlas CCD detector. The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects³. The structures were solved with SHELXT⁴ and refined with the full-matrix least-squares procedure on F² by SHELXL⁵. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as 'riding model' with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for CH₃) times U_{eq} of appropriate carrier atoms. In the structure of 1 weak restraint were applied for the geometry (DFIX) and displacement parameters (RIGU) for two of the C=C groups.

Crystallographic data for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, Nos. CCDC-2093718 (DDSQ-t(OSiVi₃)), CCDC-2093719 (semi-DDSQ-d(OSiVi₃)). Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, or www: www.ccdc.cam.ac.uk.

ESI-TOF MS

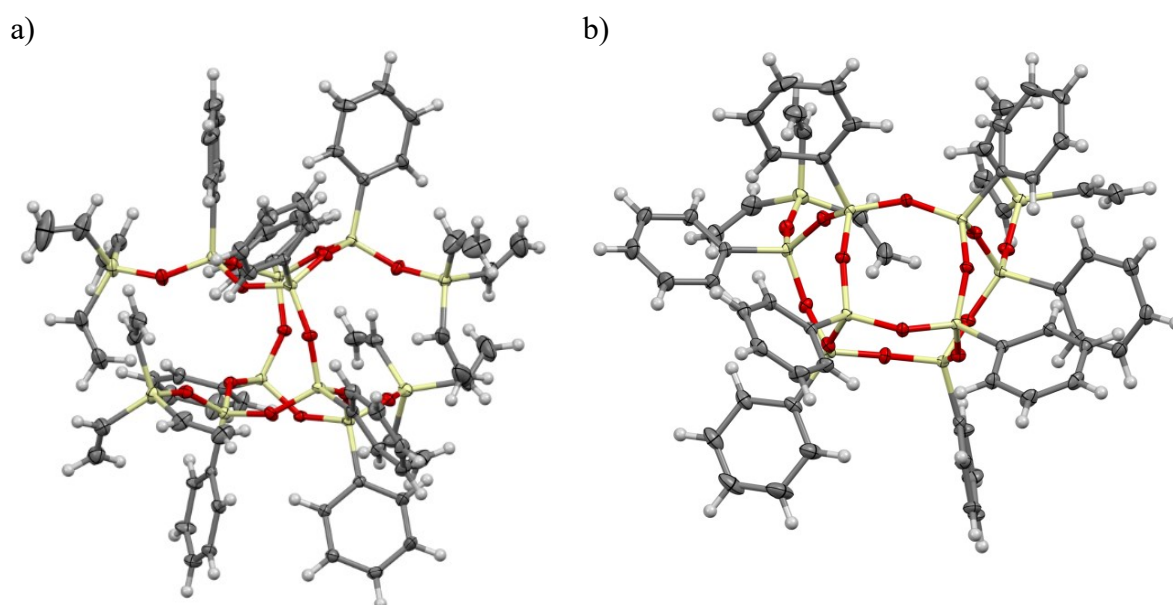
High resolution mass spectra (HRMS) were obtained using Impact HD mass spectrometer (Q-TOF type instrument equipped with electrospray ion source; Bruker Daltonics, Germany). The sample solutions (DCM/MeOH) were infused into the ESI source by a syringe pump (direct inlet) at the flow rate of 3 μ L/min. The instrument was operated under the following optimized settings: end plate voltage 500 V; capillary voltage 4.2 kV; nebulizer pressure 0.3 bar; dry gas (nitrogen) temperature 200°C; dry gas flow rate 4 L/min. The spectrometer was previously calibrated with the standard tune mixture.

Elemental analyses (EA)

Elemental analyses (EA) were performed using a Vario EL III instrument (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

Table S1. Crystal data, data collection and structure refinement.

Compound	DDSQ-t(OSiVi₃)	semi-DDSQ-d(OSiVi₃)
Formula	C ₇₂ H ₇₆ O ₁₄ Si ₁₂	C ₆₀ H ₅₈ O ₁₃ Si ₁₀
Formula weight	1502.40	1267.96
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	Pna2 ₁	P2 ₁ /n
a(Å)	24.28388(12)	14.33150(8)
b(Å)	22.79629(11)	21.30979(12)
c(Å)	14.35553(7)	21.06412(11)
β(°)	90	98.1972(5)
V(Å ³)	7946.97(7)	6367.28(6)
Z	4	4
D _x (g cm ⁻³)	1.256	1.323
F(000)	3152	2648
μ(mm ⁻¹)	2.336	2.455
Reflections:		
collected	35572	51662
unique (R _{int})	14131 (0.0256)	13189 (0.0425)
with I>2σ(I)	13857	12380
R(F) [I>2σ(I)]	0.0411	0.0390
wR(F ²) [I>2σ(I)]	0.1146	0.1031
R(F) [all data]	0.0418	0.0421
wR(F ²) [all data]	0.1156	0.1050
Goodness of fit	1.036	1.051
max/min Δρ (e·Å ⁻³)	1.24/-0.54	0.87/-0.35
CCDC deposition number	2093718	2093719

**Fig. S1.** Perspective views of the compounds a) **DDSQ-t(OSiVi₃)** and b) **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)**. Ellipsoids are drawn at the 33% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

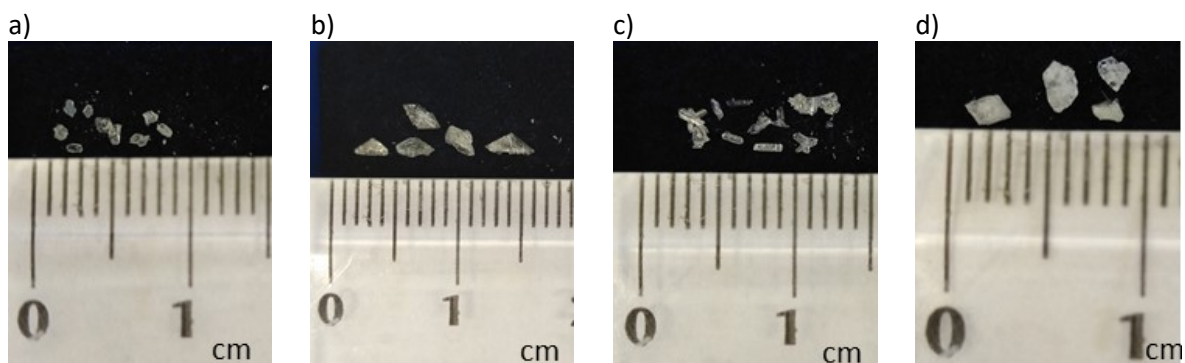
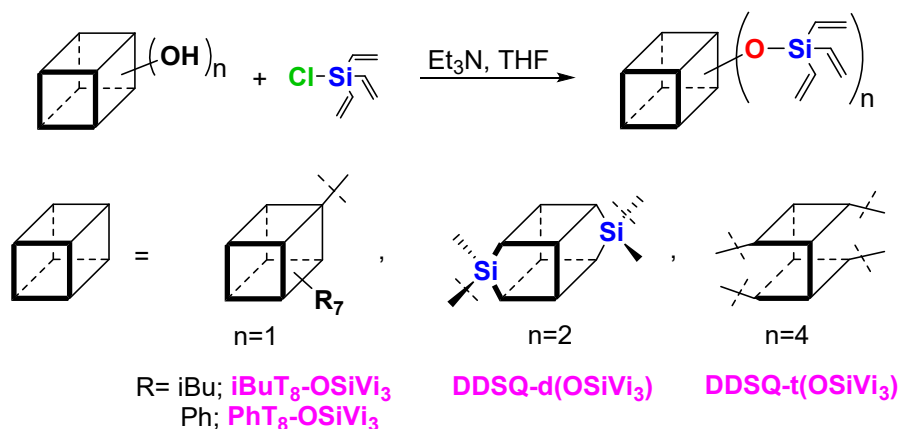


Fig. S2. Photos of **DDSQ-t(OSiVi₃)** in: a) methanol; b) isopropanol; c) acetonitrile and d) photos of **semi-DDSQ-d(OSiVi₃)** in acetonitrile.

3. Synthetic procedures

3.1 General synthetic procedure for the vinyl-substituted silsesquioxanes obtained via hydrolytic condensation reaction.



The synthetic procedure was described for **iBuT₈-OSiVi₃** as an example. The process was based on the hydrolytic condensation carried out in an Ar atmosphere. The **iBuT₈-OH** (0.102g, 0.12 mmol) was placed in the round bottom flask and dissolved in THF (2.5 mL) followed by the addition of triethylamine (0.042 mL, 0.31 mmol) and the mixture was cooled in an ice bath. The chlorotri(vinyl)silane (0.03 mL, 0.18 mmol) was added dropwise to the solution. The reaction mixture became cloudy as a result of triethylamine hydrochloride formation. After one hour, the mixture was warmed to room temperature and kept at stirring for 23 h. Then the post-reaction mixture was subjected to filtration to remove the [HNEt₃]Cl and the filtrate was evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in DCM and participated in cold methanol. After decantation, the remains of MeOH were evaporated and **iBuT₈-OSiVi₃** was isolated as a white solid in 85% yield.

The purification protocols for the rest of vinyl-substituted SQs:

- **PhT₈-OSiVi₃** – it was analogous to the purification of **iBuT₈-OSiVi₃**.
- **DDSQ-d(OSiVi₃)** – it was slowly precipitated in methanol left for several days in the refrigerator.
- **DDSQ-t(OSiVi₃)** – it was obtained after two-fold participation in cold methanol (see section 3.1.1.)

3.1.1 Isolation of $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$ and $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$ from the reaction mixture - independent step-by-step procedure in MeCN and MeOH.

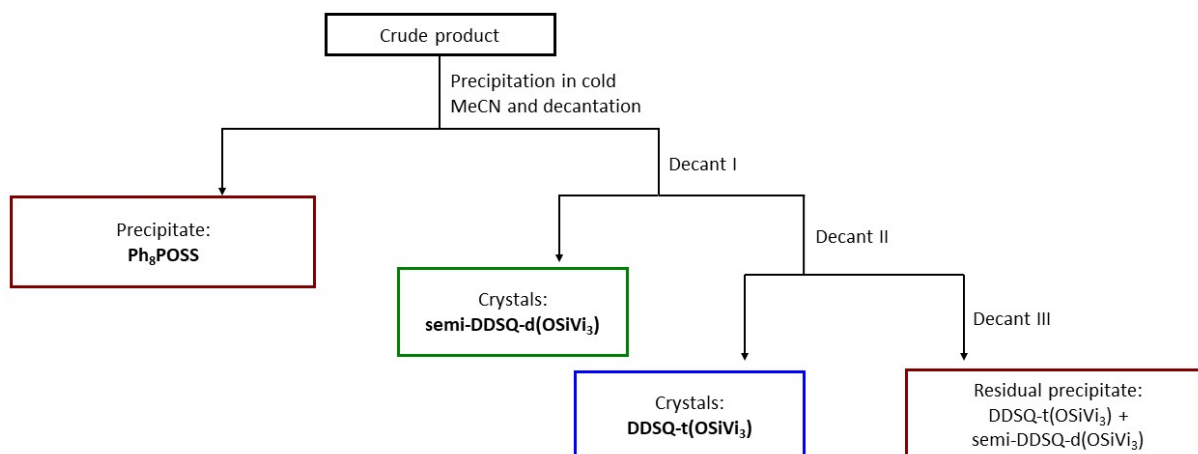


Fig. S3. Isolation of $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$ and $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$ from the reaction mixture following a step-by-step procedure in MeCN.

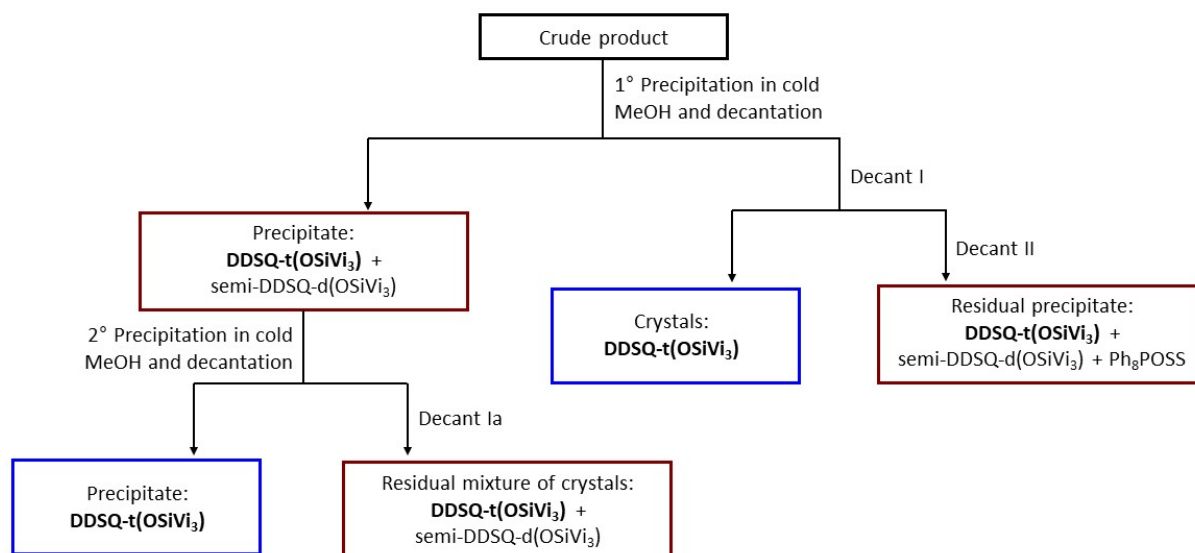
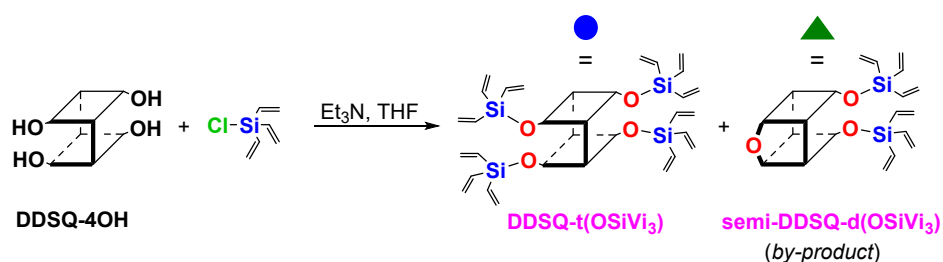


Fig. S4. Isolation of $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$ and $\text{semi-DDSQ-d(OSiVi}_3\text{)}$ from the reaction mixture following a step-by-step procedure in MeOH.

3.1.2 Test for the synthesis of $\text{DDSQ-t(OSiVi}_3\text{)}$ with the use of 6 equiv. of trivinylchlorosilane (ClSi) per 1 mol of DDSQ-4OH .

The test was performed according to the general procedure for the synthesis of vinyl-substituted silsesquioxanes *via* hydrolytic condensation, described in section 3.1.



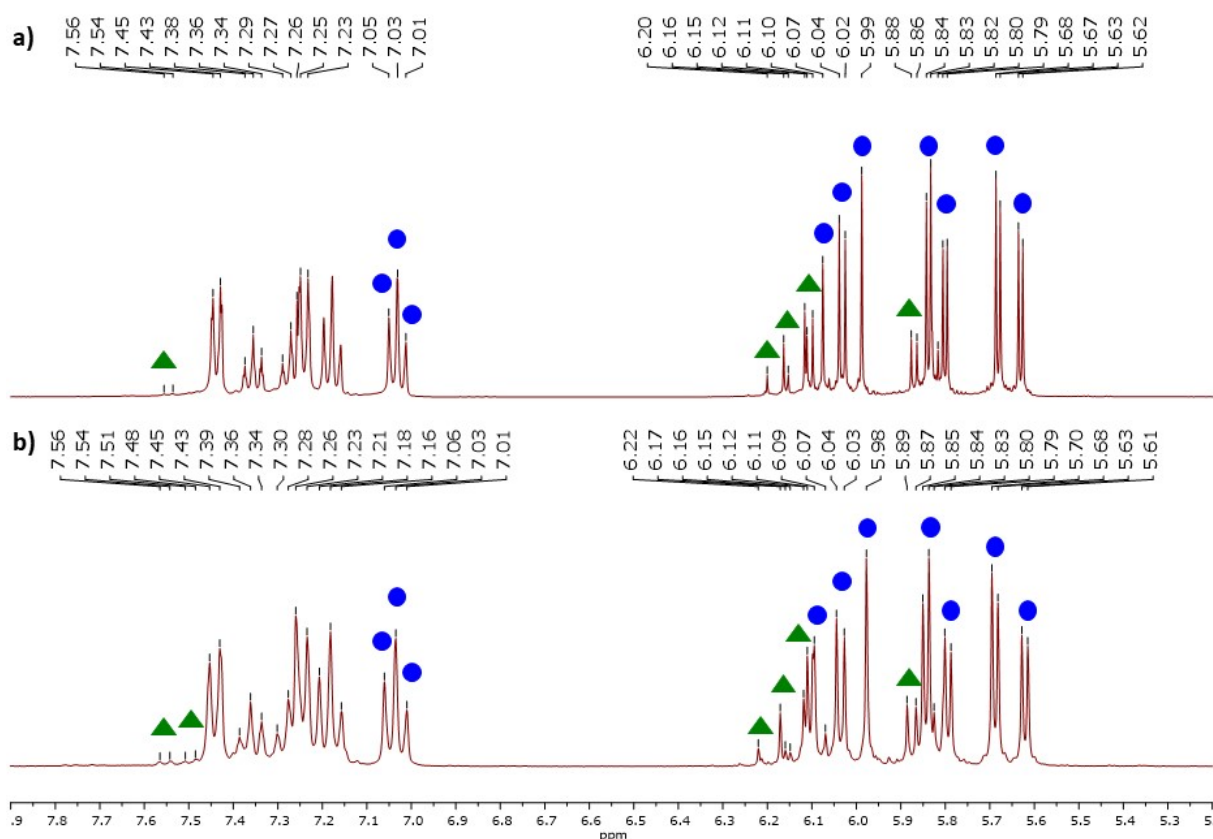
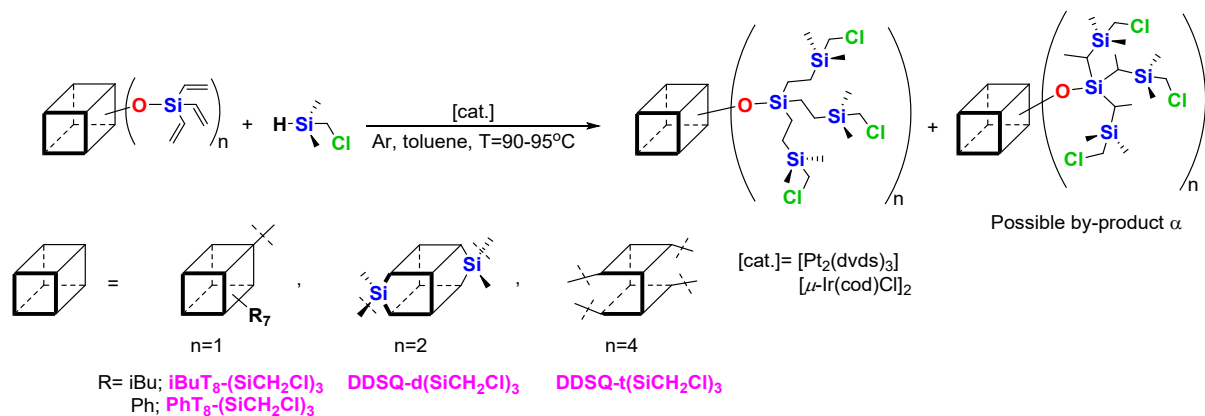


Fig. S5. Selected range of stacked ^1H NMR spectra of crude product after synthesis of **DDSQ-t(OSiV₃)** with the use of: a) 4.2 equiv. of **ClSi**; b) 6 equiv. of **ClSi** per 1 mol of **DDSQ-4OH**.

3.2 General synthetic procedure for the chloromethyl-substituted silsesquioxanes obtained *via* hydrosilylation reaction.



The synthetic protocol is presented for **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃** as an example. To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **iBuT₈-OSiV₃** (0.20434 g, 0.02 mmol), toluene (6 mL) and chloromethyl(dimethyl)silane (0.09 mL, 0.07 mmol) were placed in an argon atmosphere. The reaction was heated to 40°C and $[\mu\text{-Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.73 mg, 1.08×10^{-3} mmol) was added. The reaction mixture was kept at 95°C for 24 h. After cooling it to room temperature, the reaction mixture was transferred to a flask and evaporated under reduced pressure. The crude product was transferred onto a chromatographic column (silica gel 60) using chloroform as eluent. Evaporation of eluent gave an analytically pure sample of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃** in 90% yield.

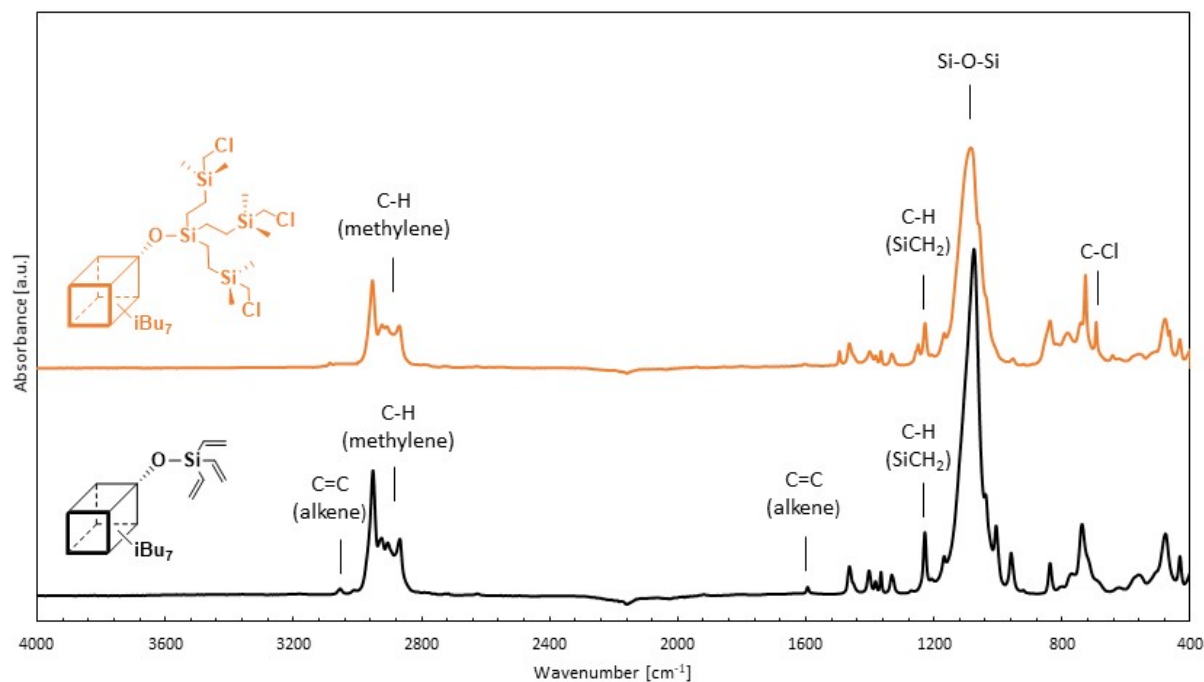


Fig. S6. FT-IR stacked spectra of $i\text{BuT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$ and $i\text{BuT}_8\text{-OSiVi}_3$ after completion of hydrosilylation reaction.

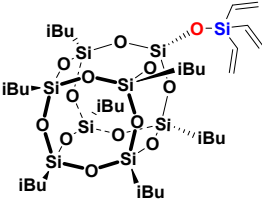
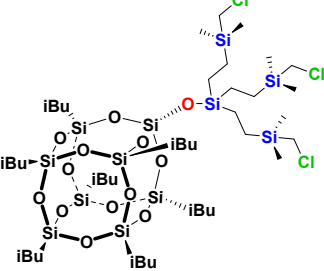
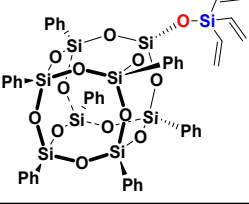
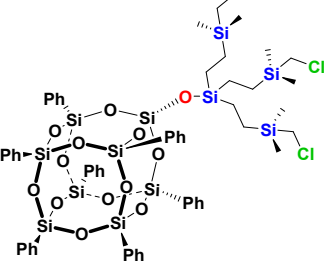
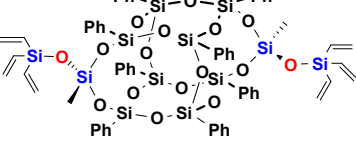
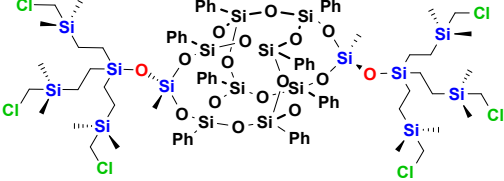
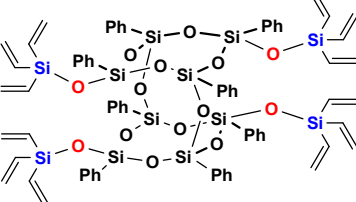
4. Solubility of obtained products

Table S2. The solubility of obtained systems in selected solvents.^{a)}

	$i\text{BuT}_8\text{-OSiVi}_3$	$\text{PhT}_8\text{-OSiVi}_3$	$\text{DDSQ-d(OSiVi}_3)$	$\text{DDSQ-t(OSiVi}_3)$	$i\text{BuT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$	$\text{PhT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$	$\text{DDSQ-d(SiCH}_2\text{Cl)}_3$	$\text{DDSQ-t(SiCH}_2\text{Cl)}_3$
DCM	15 μL	100 μL	34 μL	15 μL	20 μL	35 μL	15 μL	20 μL
Et_2O	20 μL	insoluble*	40 μL	50 μL	50 μL	90 μL	60 μL	70 μL
THF	35 μL	100 μL	40 μL	30 μL	30 μL	50 μL	30 μL	30 μL
Toluene	30 μL	600 μL	50 μL	40 μL	30 μL	60 μL	40 μL	50 μL
MeOH	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*
MeCN	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	7 mL	insoluble*
<i>n</i> -hexane	60 μL	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	1.2 mL	7 mL

^{a)} The solubility was checked for 20 mg samples; *sample was insoluble in 7 mL of solvent.

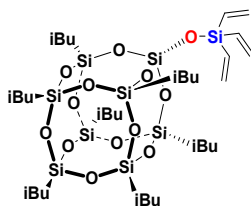
5. Table of isolated compounds

Structure	Compound Abbrev.	Isolation yield [%]	Page
	iBuT₈-OSiVi₃	85	S-10-
	iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃	90	S-12-
	PhT₈-OSiVi₃	91	S-14-
	PhT₈-(SiCH₂Cl)₃	64	S-17-
	DDSQ-d(OSiVi₃)	84	S-19-
	DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃	65	S-22-
	DDSQ-t(OSiVi₃)	71	S-24-

<p>The structure shows a central siloxane core consisting of a cage of silicon and oxygen atoms. Each silicon atom in the core is bonded to a phenyl group (Ph). Two of the silicon atoms in the core are also bonded to a vinyl group (-Si-CH=CH₂).</p>	<p>semi-DDSQ-d(OSiVi₃)</p>	<p>5</p>	<p>S-26-</p>
<p>The structure shows a central siloxane core similar to the one above, with a cage of silicon and oxygen atoms and phenyl groups. Each silicon atom in the core is also bonded to a trimethylchlorosilyl group (-Si(CH₂Cl)₃).</p>	<p>DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃</p>	<p>94</p>	<p>S-28-</p>

6. Characterization data of the obtained products

iBuT₈-OSiVi₃



White solid. Isolated Yield 85%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.60 (dd, J_{H-H} = 7.1, 1.6 Hz, 14H, CH₂CH(CH₃)₂), 0.94-0.96 (m, 42H, CH(CH₃)₂), 1.79-1.91 (sext, 7H, CH(CH₃)₂), 5.88 (m, 3H, H₂C=CH-), 6.10 (m, 6H, H₂C=CH-).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 22.48-22.65 (CH₂CH(CH₃)₂), 23.91-24.01 (CH(CH₃)₂), 25.85 (CH(CH₃)₂), 134.83-135.02 (H₂C=CH-).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -25.08 (SiVi₃), -66.96, -67.88 (Si-iBu), -109.72 (SiO).

IR (ATR, cm⁻¹): 3053.94 (H₂C=CH-), 2953.17, 1925.81, 2906.75, 2868.96 (C-H), 1593.92 (H₂C=CH-), 1464.73 (C-H), 1264.47 (Si-C), 1168.41, 1077.08, 1006.24 (Si-O-Si).

EA: Anal. calcd for C₃₄H₇₂O₁₃Si₉ (%): C, 43.37, H, 7.71; found: C, 43.54; H, 7.74.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₃₄H₇₂Na⁺O₁₃Si₉: m/z 963.2789 [M + Na⁺]. Found: 963.2795.

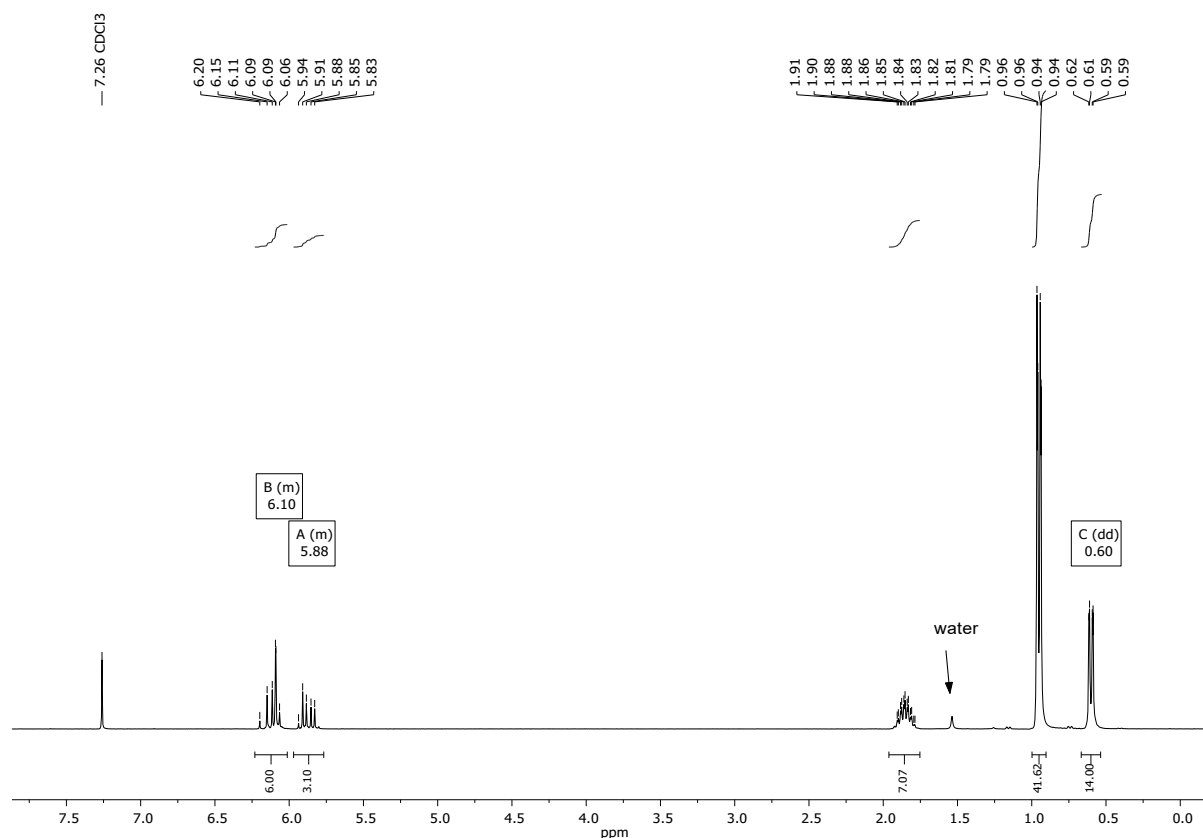


Fig. S7. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of iBuT₈-OSiVi₃.

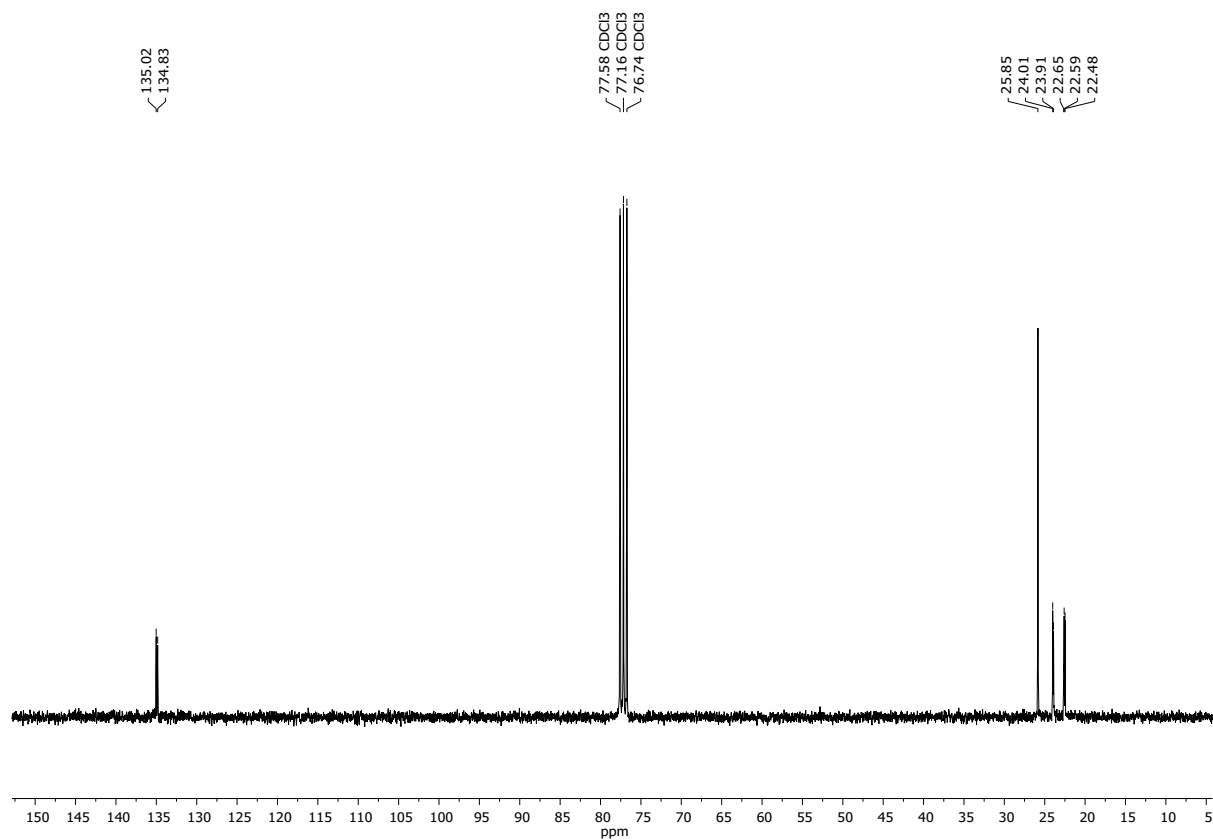


Fig. S8. ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) spectrum of **iBuT₈-OSiVi₃**.

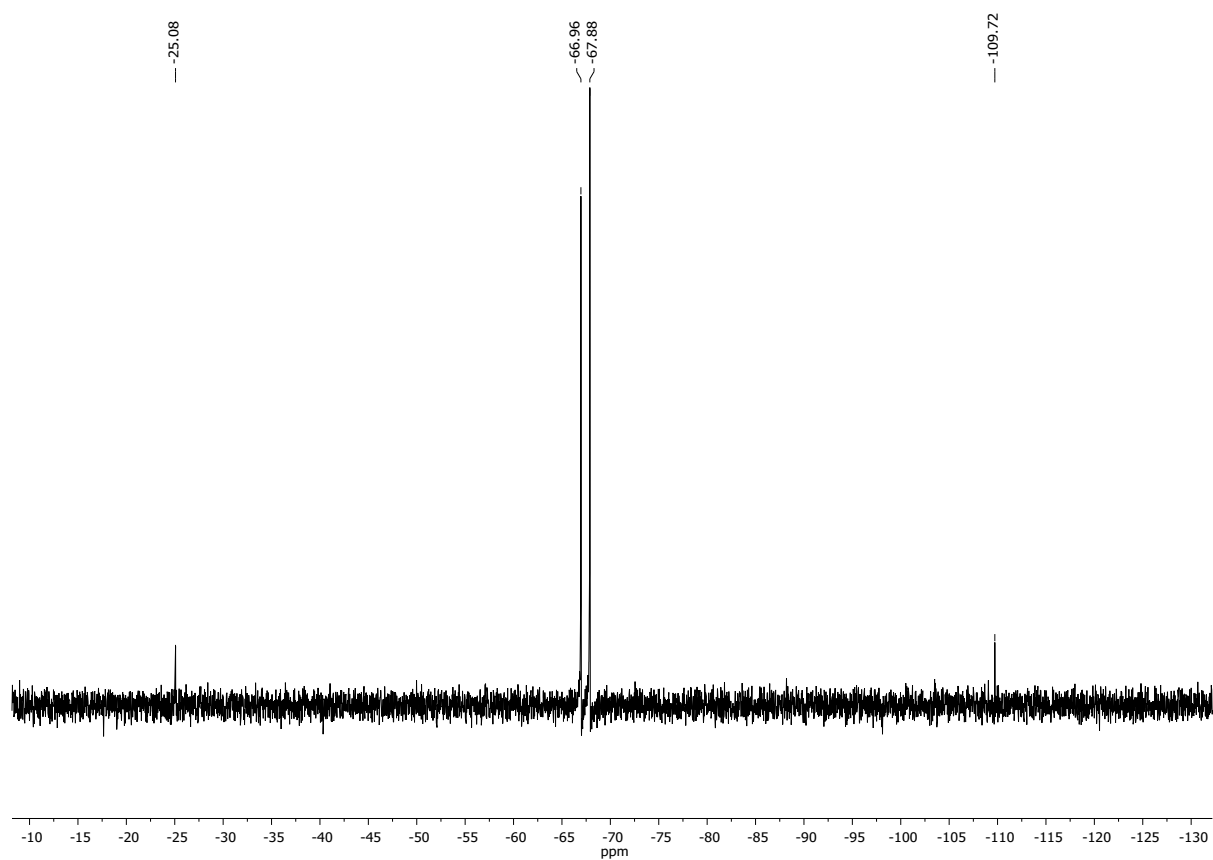
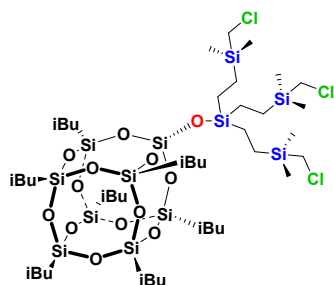


Fig. S9. ²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃) spectrum of **iBuT₈-OSiVi₃**.

iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃



Pale yellow oil. Isolated Yield 90%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.08-0.11 (s, 18H, Si(CH₃)₂), 0.54-0.62 (m, 26H, SiCH₂-CH₂Si, CHCH₂(CH₃)₂), 0.95-0.98 (m, 42H, CH(CH₃)₂), 1.79-1.91 (sext, 7H, CH(CH₃)₂), 2.79 (s, 6H, CH₂-Cl).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -4.96 (Si(CH₃)₂), 4.92-5.50 (CH₂-CH₂), 22.59-22.68 (CH₂CH(CH₃)₂), 24.02 (CH(CH₃)₂), 25.86-25.90 (CH(CH₃)₂), 29.97 (CH₂-Cl).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.20 (SiCH₂), 5.30 (Si(CH₃)₂) -67.13, -67.81, -67.83, -67.87 (Si-iBu), -109.60 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 2952.78, 2924.06, 2907.29, 2869.63 (C-H), 1464.66 (C-H), 1228.05 (Si-C), 1168.46, 1083.79 (Si-O-Si), 693.84 (C-Cl).

EA: Anal. calcd for C₄₃H₉₉Cl₃O₁₃Si₁₂ (%): C, 40.74, H, 7.87; found: C, 40.90; H, 7.90.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₄₃H₉₉Cl₃Na⁺O₁₃Si₁₂: m/z 1287.3275 [M + Na⁺]. Found: 1287.3283.

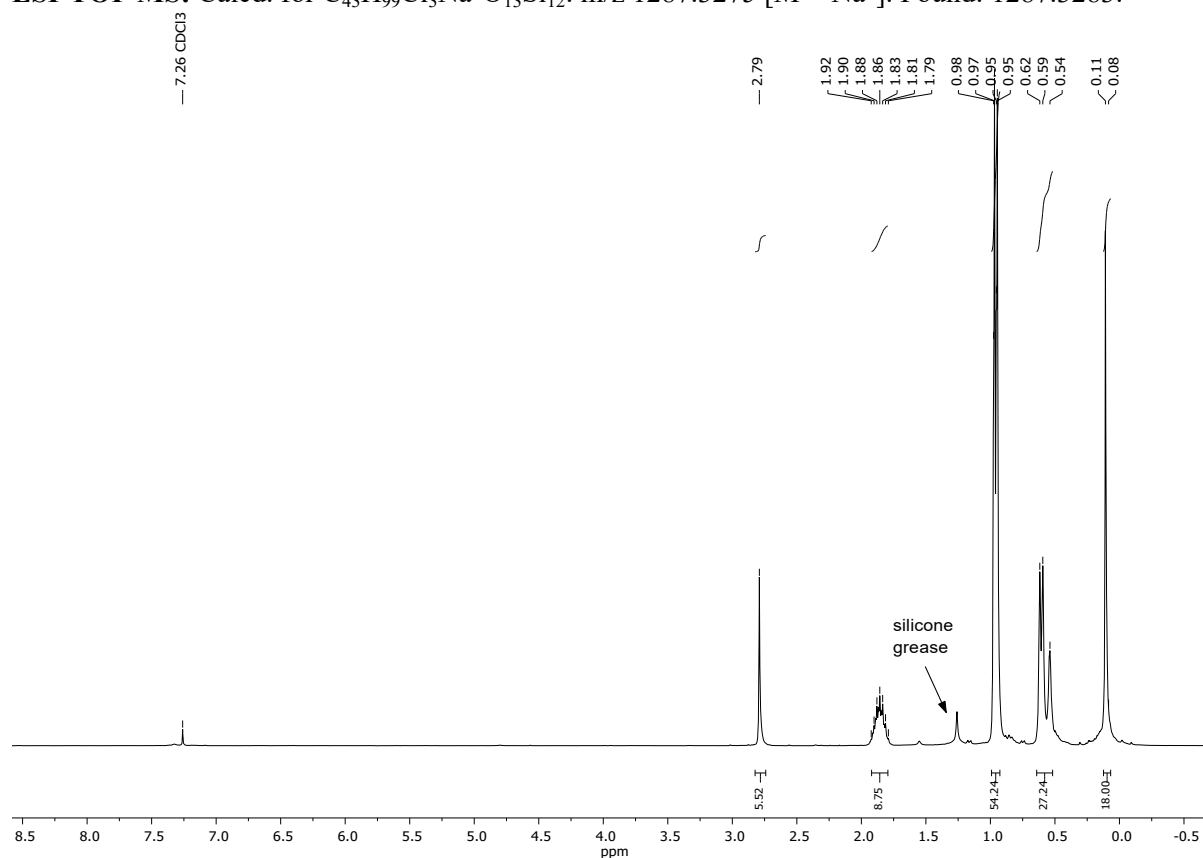


Fig. S10. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**.

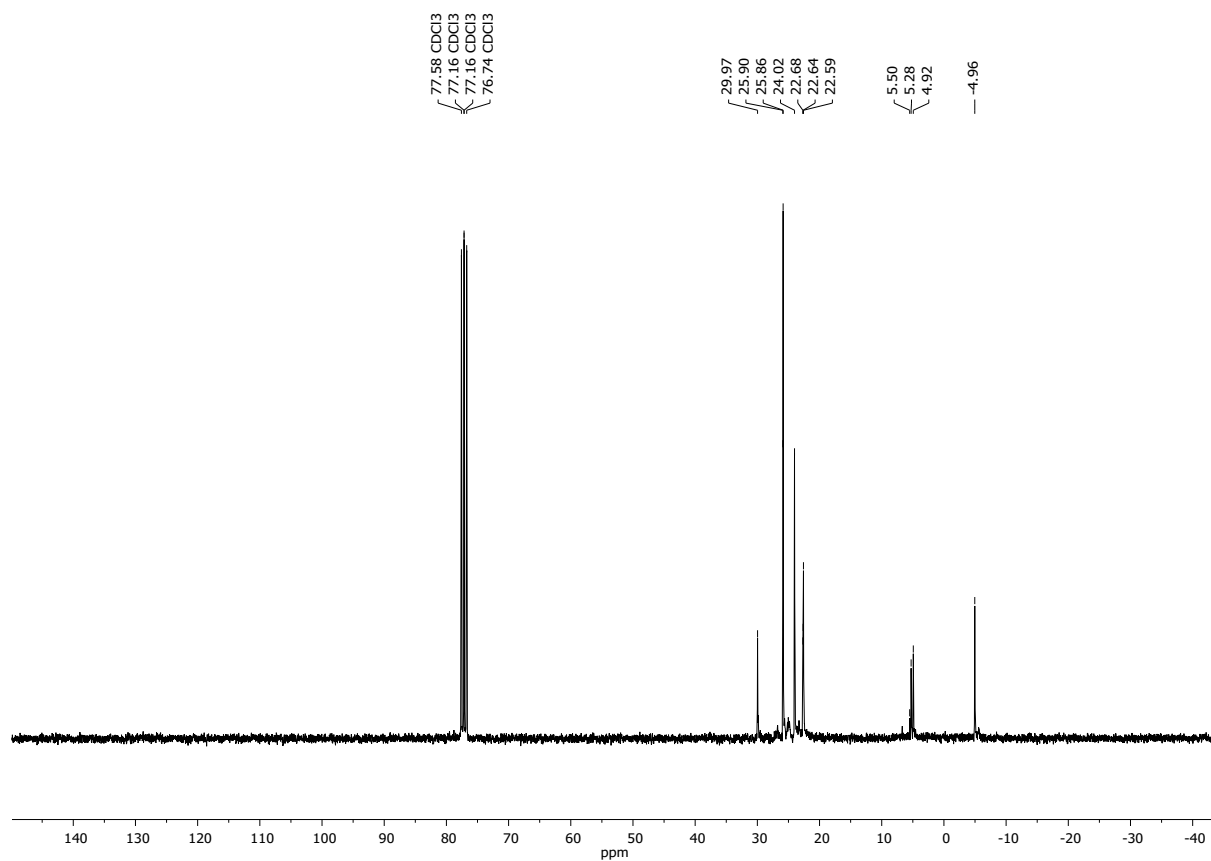


Fig. S11. ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) spectrum of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**.

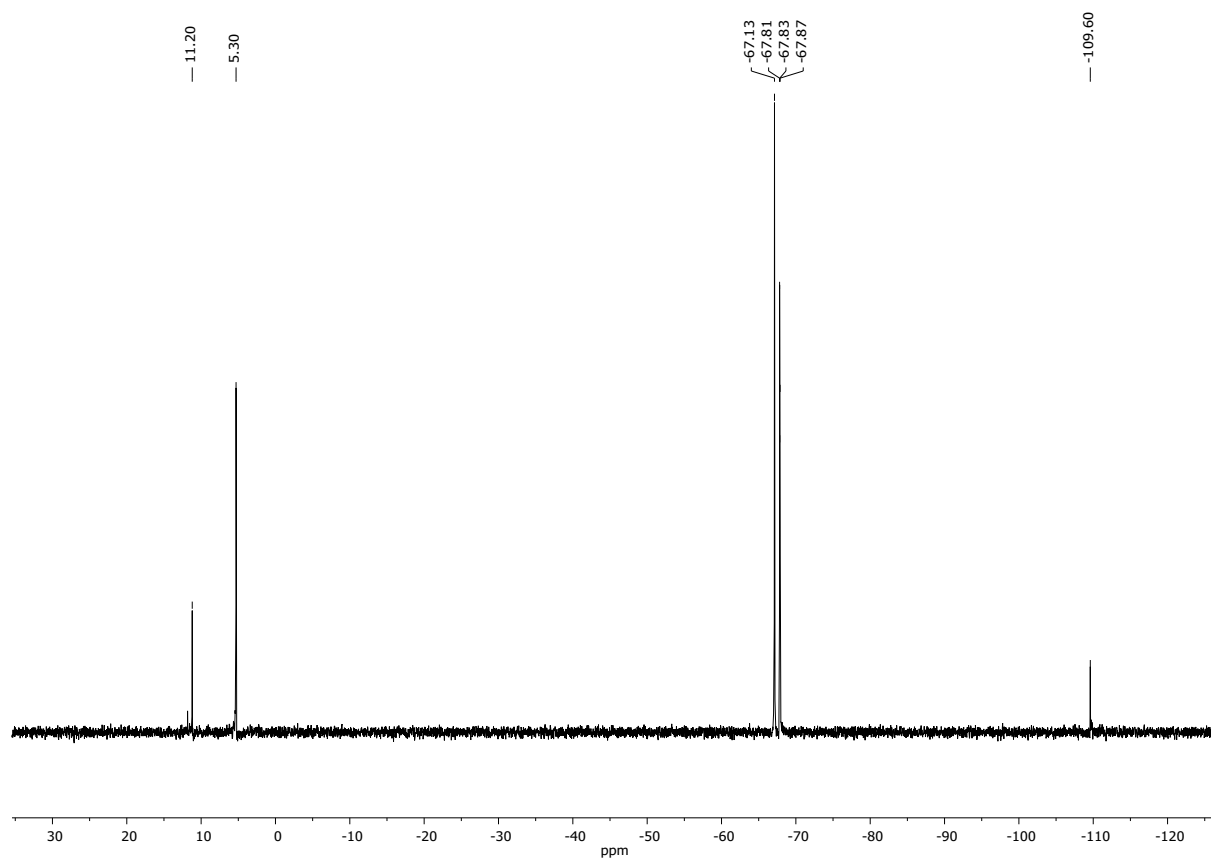
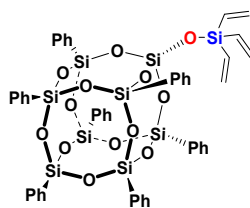


Fig. S12. ²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃) spectrum of **iBuT₈-(SiCH₂Cl)₃**.

PhT₈-OSiVi₃



White solid. Isolated Yield 91%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 5.83 (dd, J_{H-H} = 19.3, 4.8 Hz, 3H), 6.03 (m, 6H, H₂C=CH-), 7.33-7.47 (m, 23H, Ph), 7.73-7.77 (m, 12H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 127.91-128.01 (Ph), 130.13-130.24 (Ph), 130.93 (Ph), 134.33(Ph) 134.43 (H₂C=CH-), 135.55 (H₂C=CH-).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -23.86 (SiVi₃), -78.10, -78.33, -78.38 (Si-Ph), -109.03 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3072.80, 3051.00, 3008.02 (C-H phenyl), 2971.34, 2947.29 (C-H), 1593.68, 1430.27 (C=C phenyl), 1130.98, 1064.66, 1028.52, 1007.70 (Si-O-Si), 997.55 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for C₄₈H₄₄O₁₃Si₉ (%): C, 53.30, H, 4.10; found: C, 53.51; H, 4.11.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₄₈H₄₄Na⁺O₁₃Si₉; m/z 1103.0598 [M + Na⁺]. Found: 1103.0586.

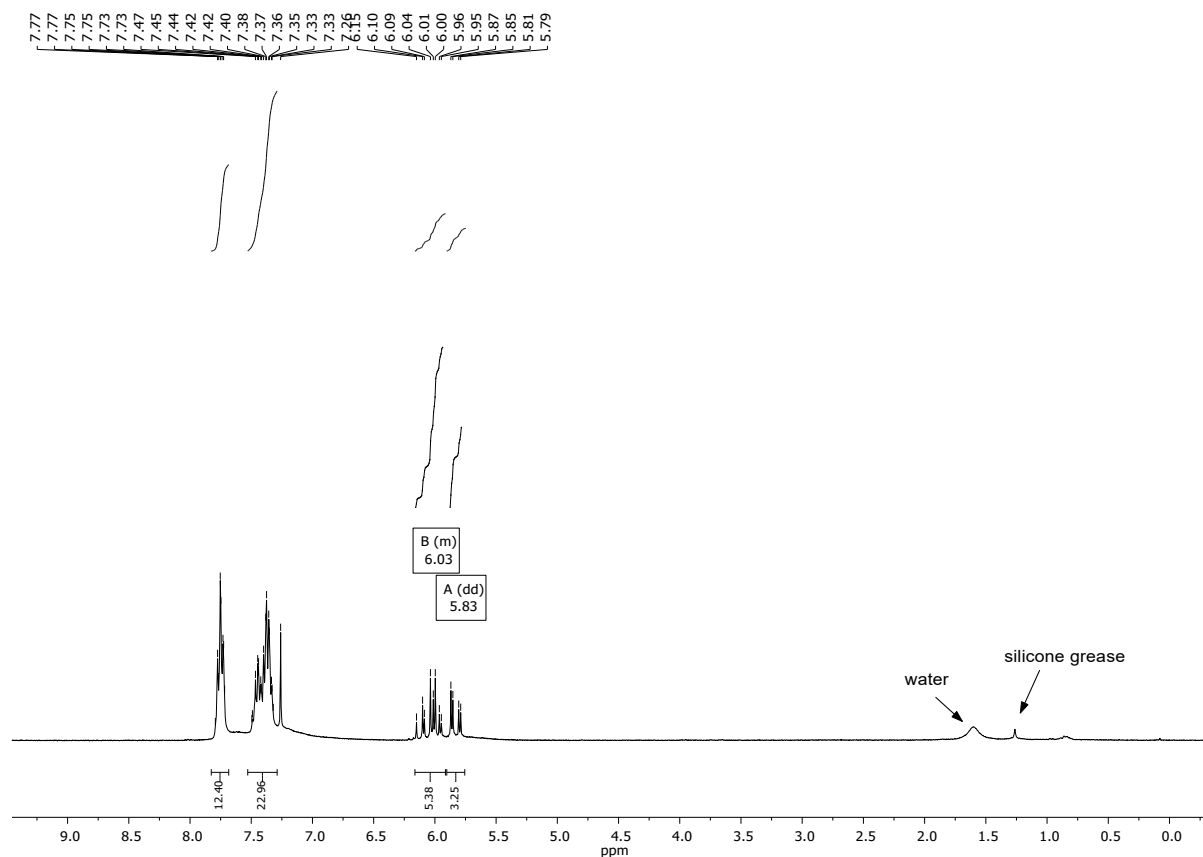


Fig. S13. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of PhT₈-OSiVi₃.

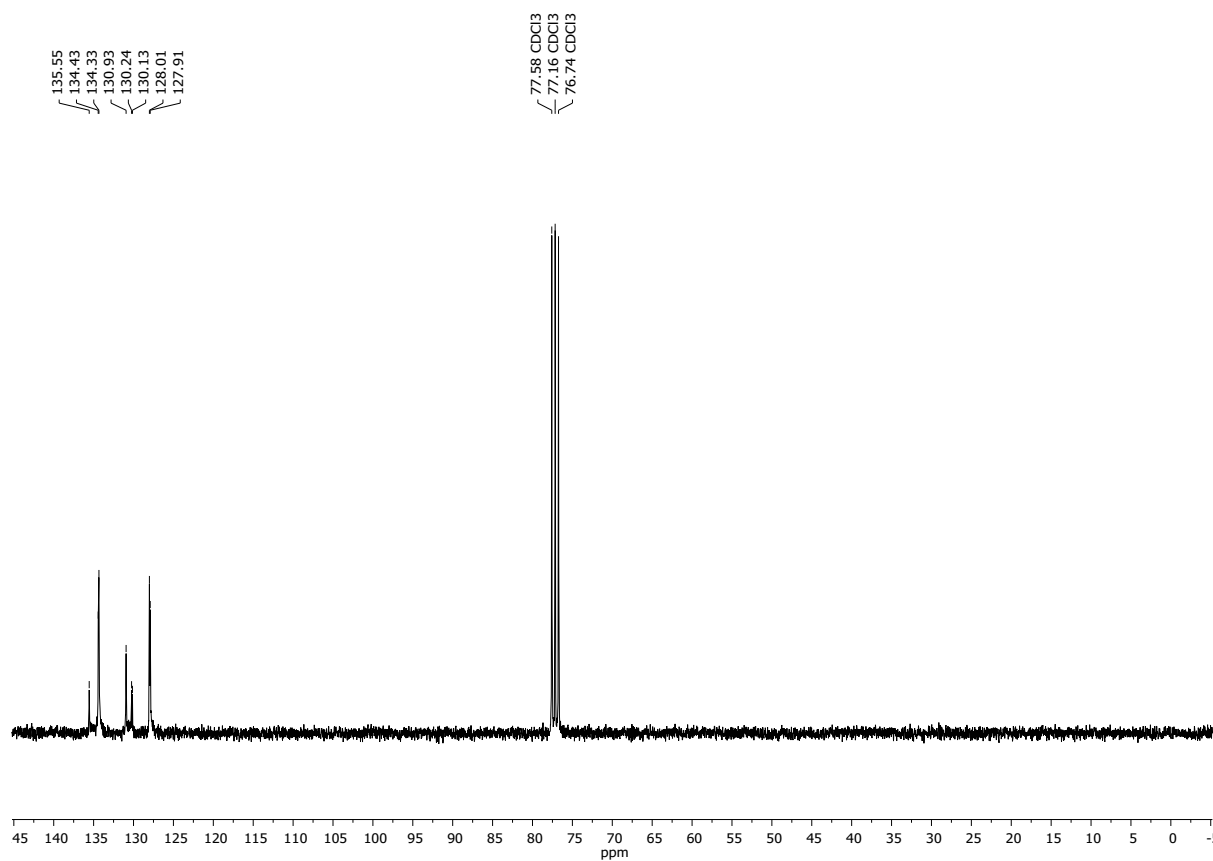


Fig. S14. ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) spectrum of PhT₈-OSiVi₃.

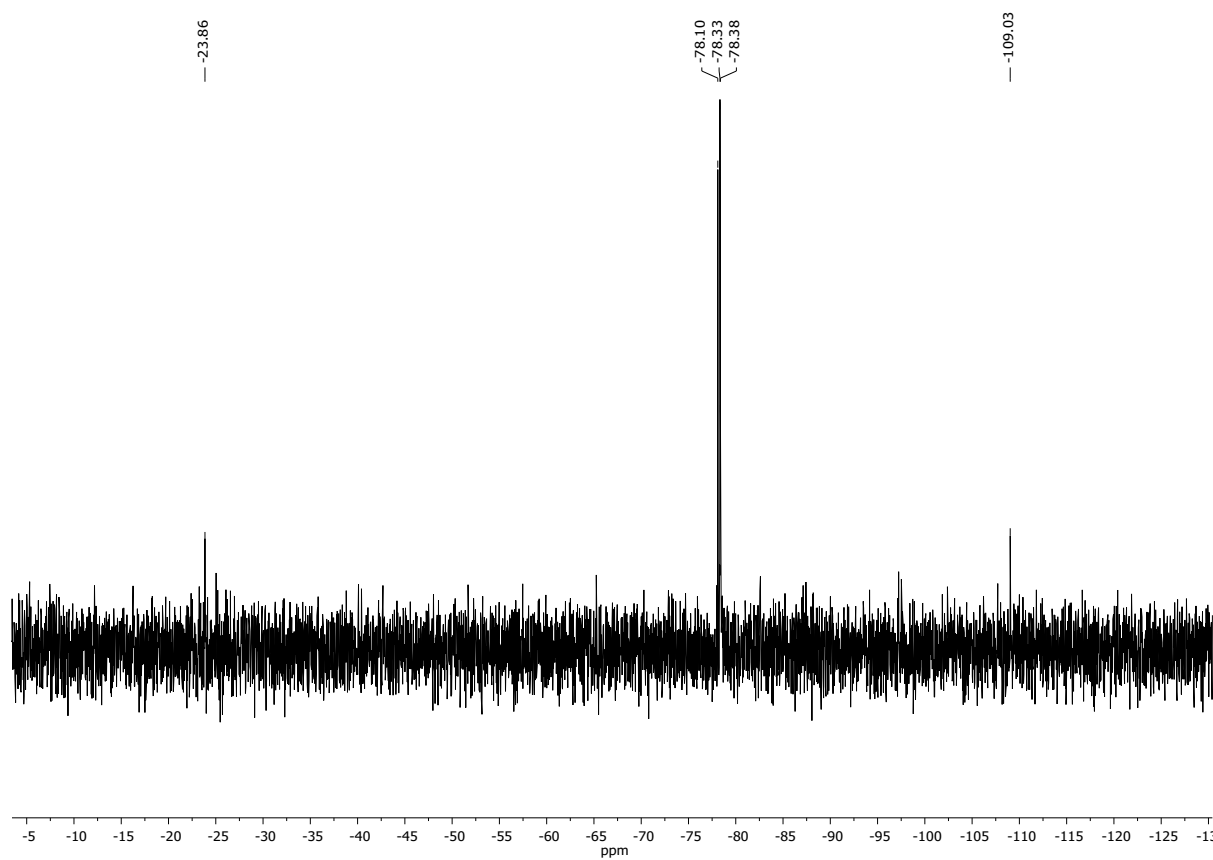


Fig. S15. ²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃) spectrum of PhT₈-OSiVi₃.

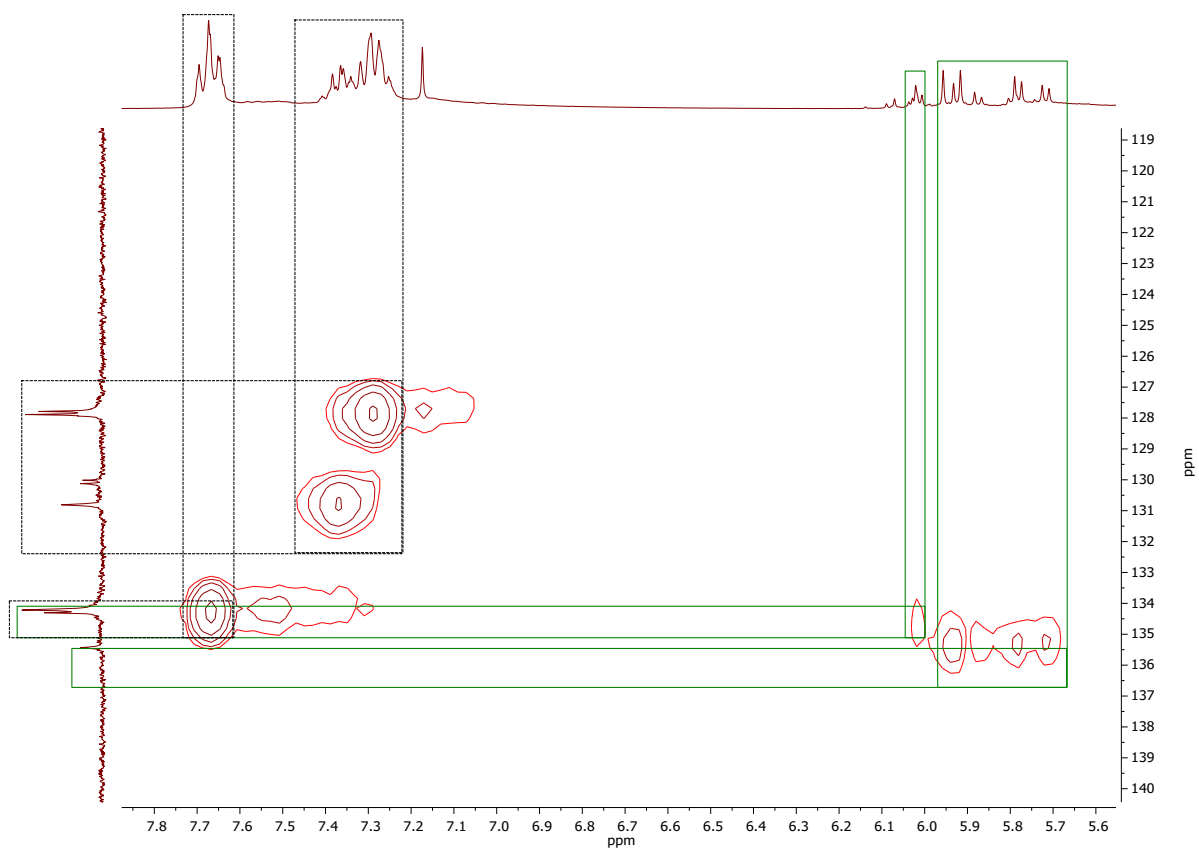
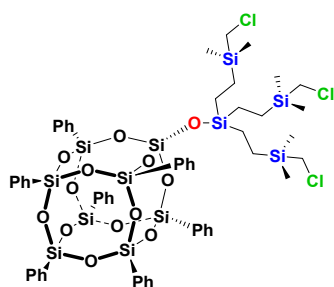


Fig. S16. ^1H — ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **PhT₈-OSiVi₃**.

PhT₈-(SiCH₂Cl)₃



White solid. Isolated Yield 64%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.04 (s, 18H, Si(CH₃)₂), 0.47 (s, 12H, CH₂-CH₂), 2.62 (s, 6H, CH₂-Cl), 7.32-7.49 (m, 18H, Ph), 7.70-7.77 (m, 16H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -5.12 (Si(CH₃)₂), 4.85 (CH₂-CH₂), 5.16 (CH₂-CH₂), 29.92 (CH₂-Cl), 128.03-128.07 (Ph), 130.18-130.26 (Ph), 130.96-131.04 (Ph), 134.29-134.33 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 12.63 (SiCH₂), 5.25 (Si(CH₃)₂), -78.14, -78.25, -78.34 (Si-Ph), -108.96 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3073.18, 3050.82, 3029.09 (C-H phenyl), 2955.44, 2914.37 (C-H), 1594.10, 1430.29 (C=C phenyl), 1249.23 (Si-C), 1130.72, 1083.90, 1028.77 (Si-O-Si), 997.94 (C-H phenyl), 696.09 (C-Cl).

EA: Anal. calcd for C₅₇H₇₁Cl₃O₁₃Si₁₂ (%): C, 48.64, H, 5.08; found: C, 48.83; H, 5.10.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₅₇H₇₁Cl₃Na⁺O₁₃Si₁₂: m/z 1427.1084 [M + Na⁺]. Found: 1427.1069.

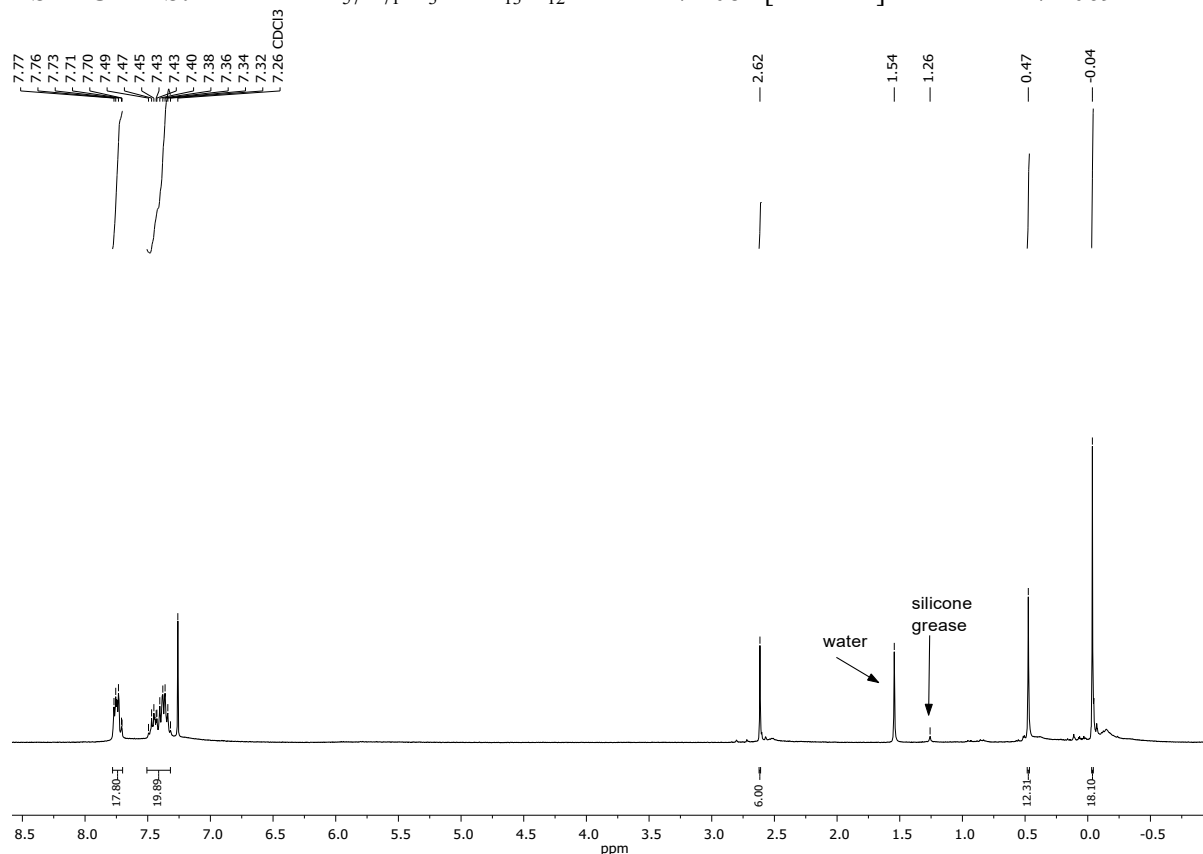


Fig. S17. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of PhT₈-(SiCH₂Cl)₃.

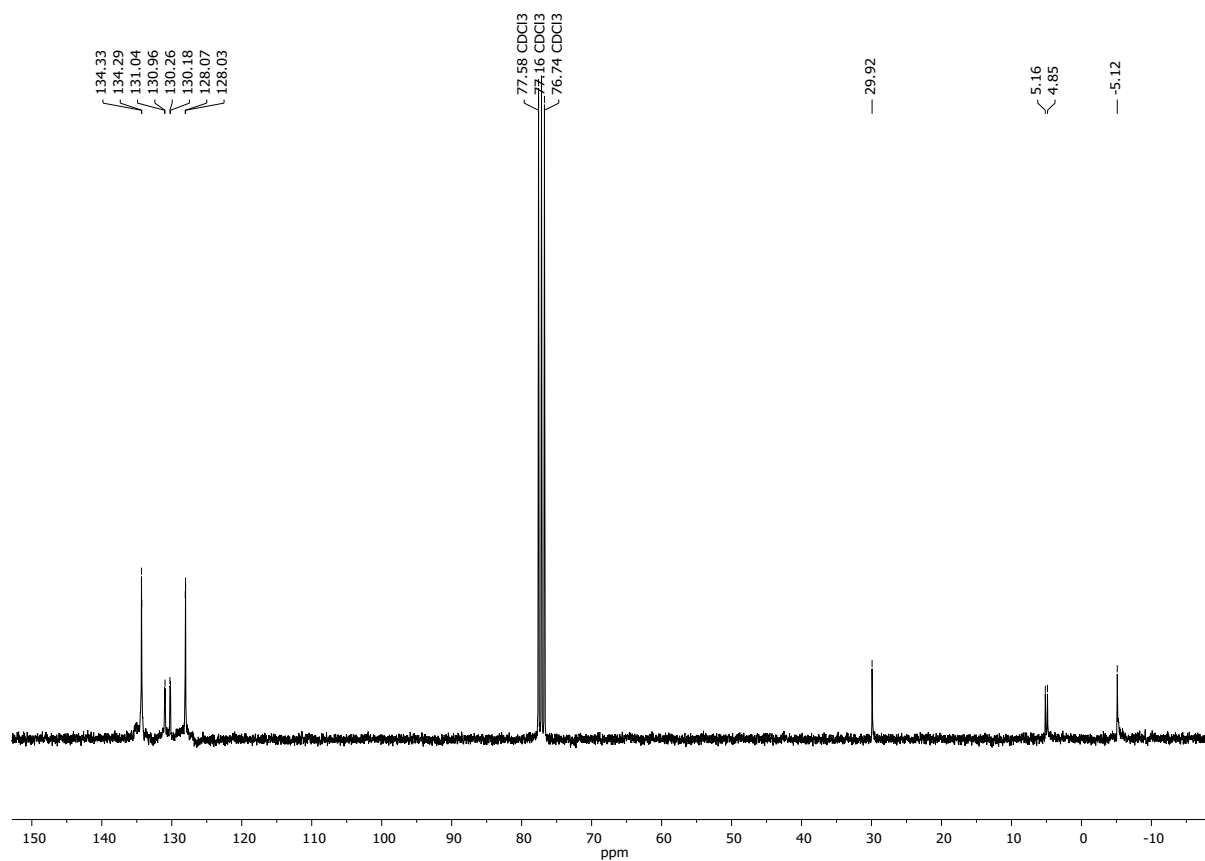


Fig. S18. ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of $\text{PhT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$.

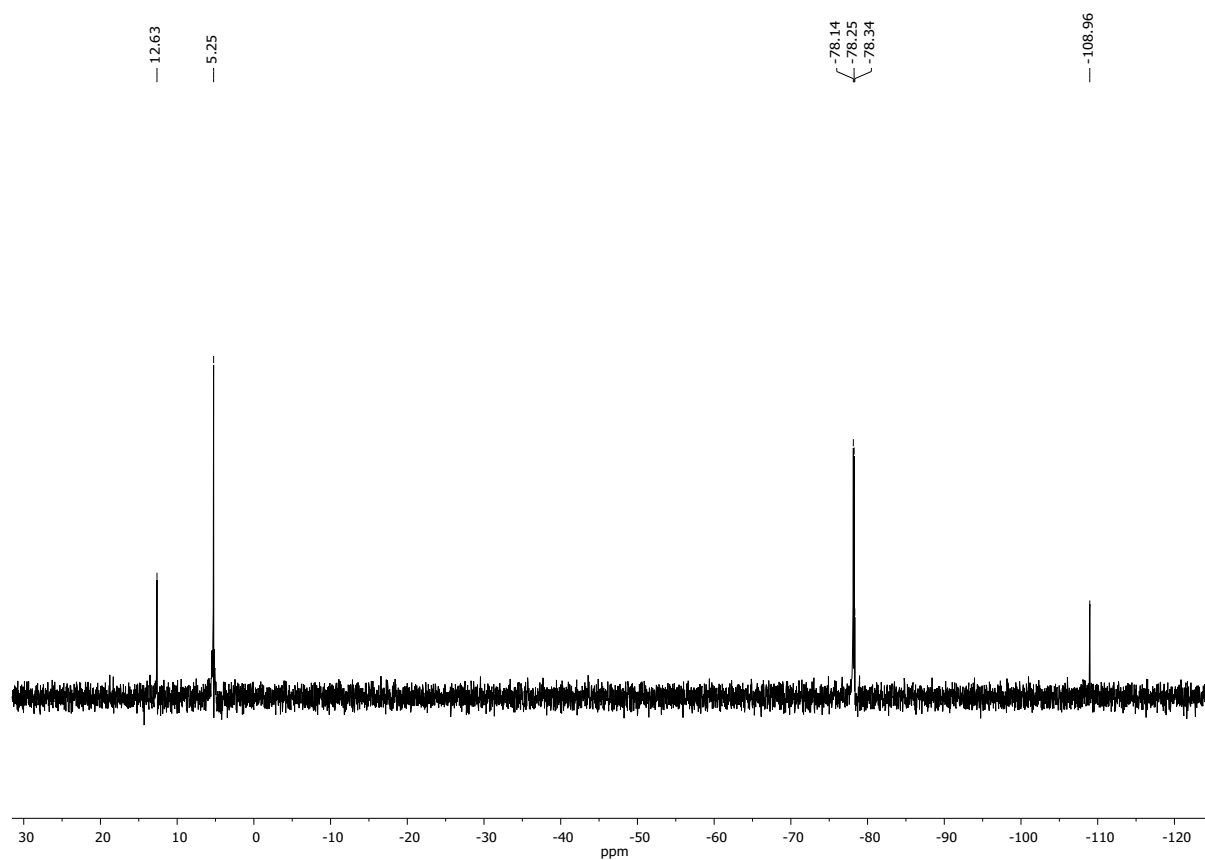
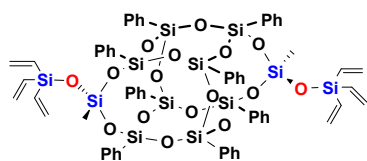


Fig. S19. ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of $\text{PhT}_8\text{-(SiCH}_2\text{Cl)}_3$.

DDSQ-d(OSiV₃)



White solid. Isolated Yield 84%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.30 (s, 6H, SiCH₃), 5.84 (m, 12H, H₂C=CH-), 6.07 (dd, *J*_{H-H}=19.9, 14.9 Hz, 6H), 7.14-7.25 (m, 13H, Ph), 7.28-7.46 (m, 20H, Ph), 7.57 (d, *J*_{H-H}=7.1 Hz, 8H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -2.62 (SiCH₃), 127.56-127.83 (Ph), 130.44-130.48 (Ph), 131.10-131.14 (Ph), 131.92 (Ph), 134.14-134.33 (Ph), 134.91 (H₂C=CH-), 135.12 (H₂C=CH-).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -25.67 (SiV₃), -64.08, -64.12 (SiCH₃) -79.30, -79.53, -79.71 (SiPh).

IR (ATR, cm⁻¹): 3138.49, 3072.30, 3051.10, 3007.40 (C-H phenyl), 2969.31, 2946.63 (C-H), 1593.57, 1429.96 (C=C phenyl), 1269.77 (Si-C), 1190.78, 1106.61, 1050.41, 1006.54 (Si-O-Si), 998.08 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for C₆₂H₆₄O₁₆Si₁₂ (%): C, 53.11, H, 4.60; found: C, 53.32; H, 4.62.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₆₂H₆₄Na⁺O₁₆Si₁₂: *m/z* 1423.1318 [M + Na⁺]. Found: 1423.1318.

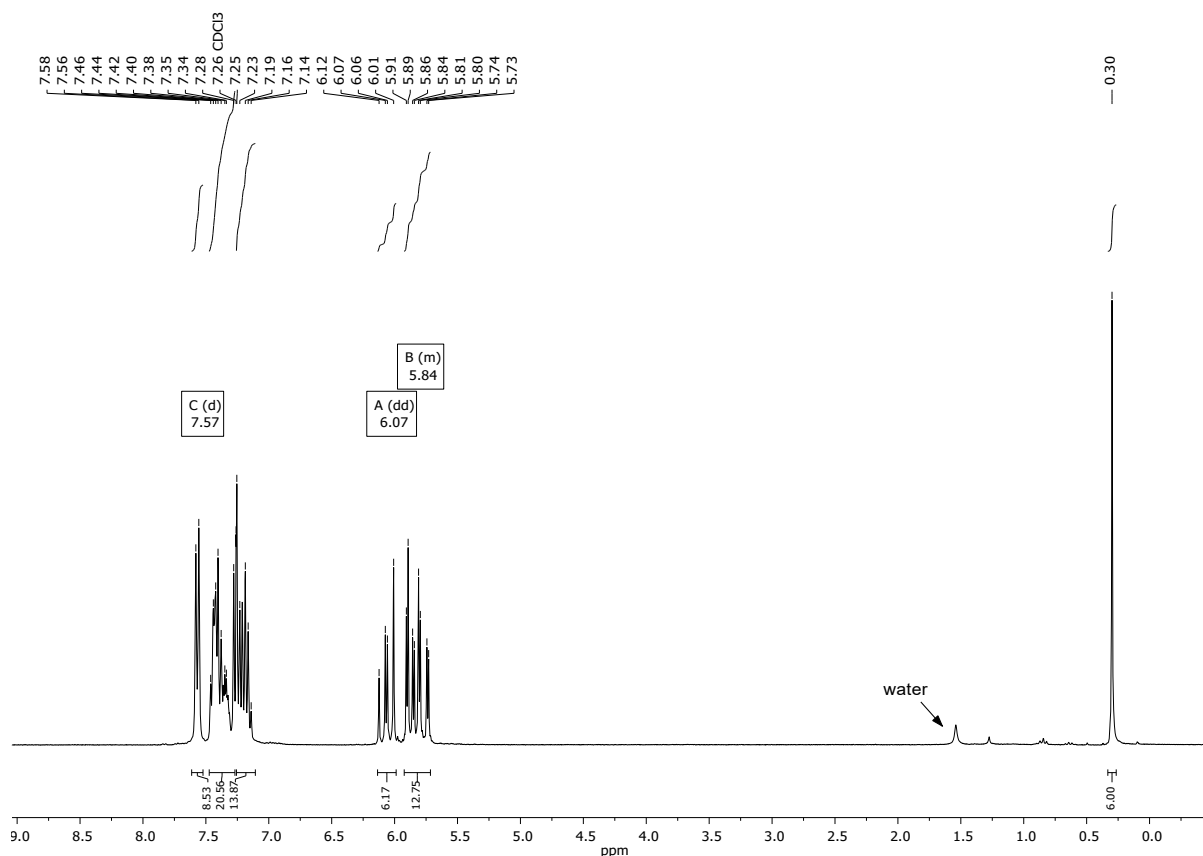


Fig. S20. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of DDSQ-d(OSiV₃).

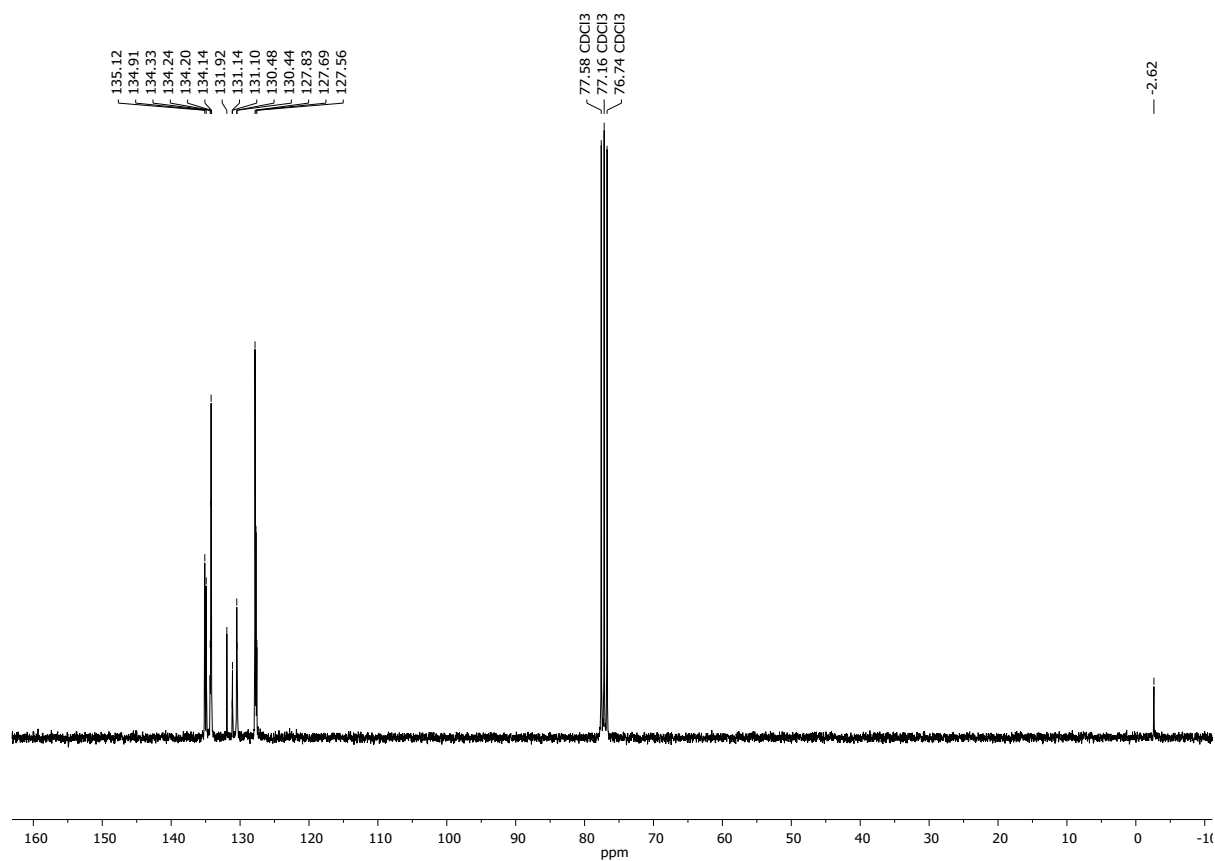


Fig. S21. ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **DDSQ-d(OSiVi₃)**.

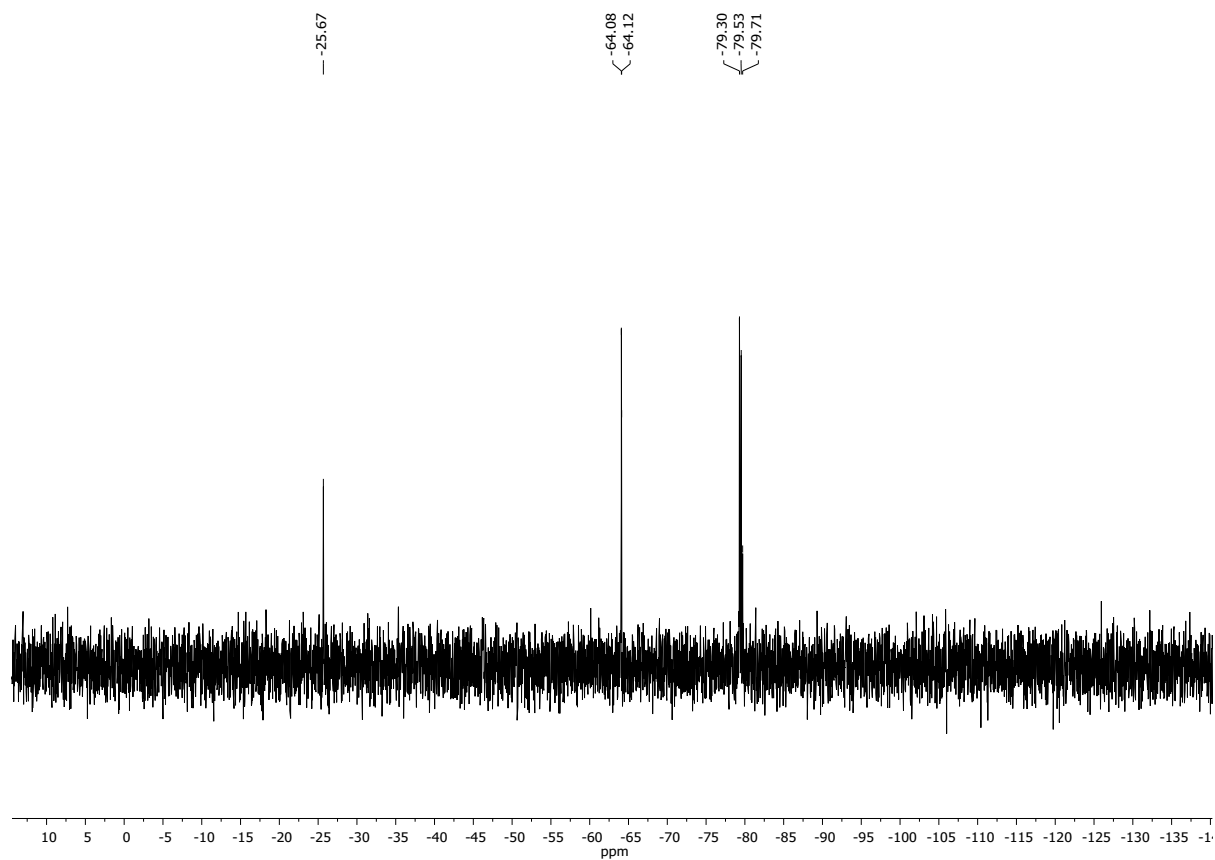


Fig. S22. ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **DDSQ-d(OSiVi₃)**.

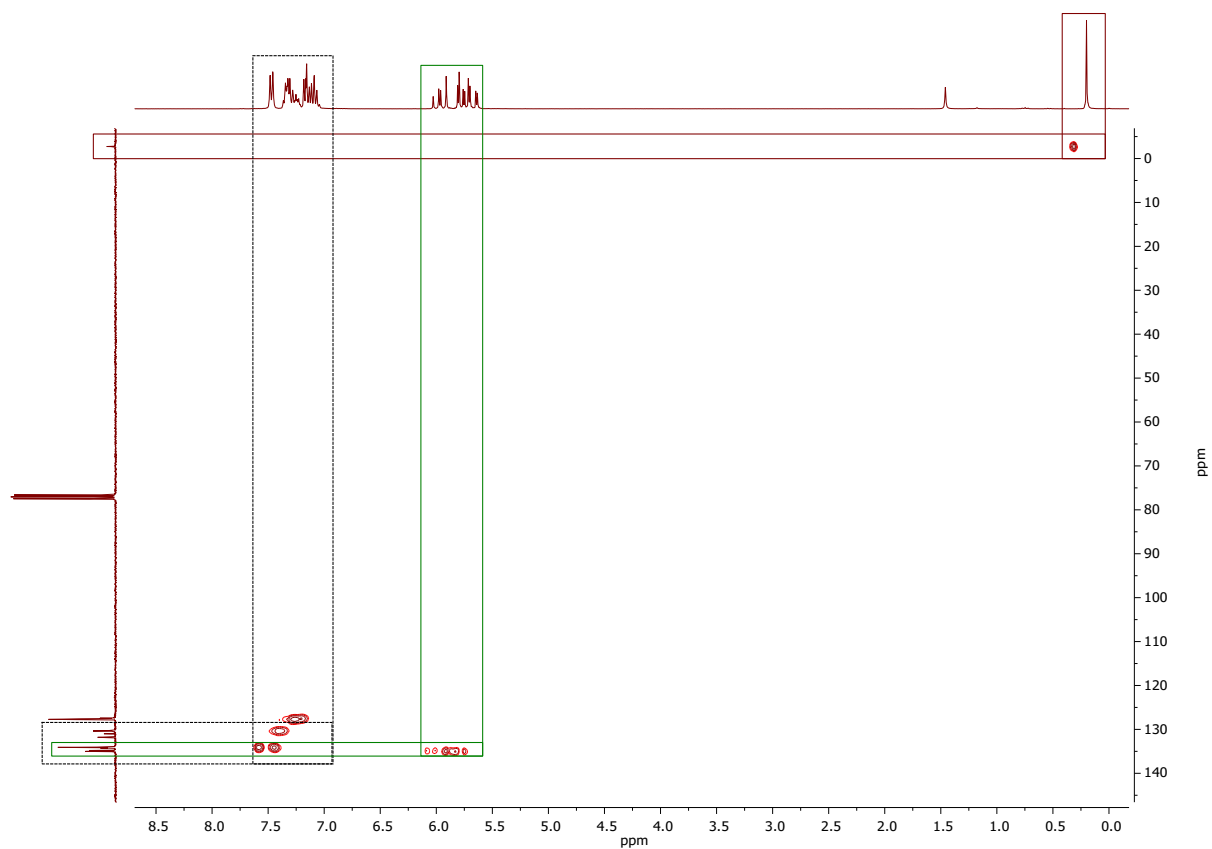
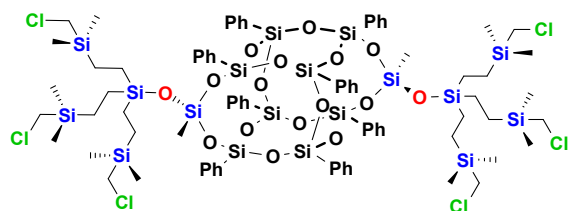


Fig. S23. ^1H - ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **DDSQ-d(OSiVi₃)**.

DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃



White solid. Isolated Yield 65%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.09 (s, 36H, Si(CH₃)₂), 0.31-0.32 (d, 6H, SiCH₃), 0.44 (s, 24H, CH₂-CH₂), 2.57 (s, 12H, CH₂-Cl), 7.17-7.25 (m, 14H, Ph), 7.27 (s, 2H, Ph), 7.33-7.42 (m, 16H, Ph), 7.51-7.54 (d, 8H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -5.18 (Si(CH₃)₂), -2.34- -2.31 (SiCH₃), 4.91 (H₂C-CH₂), 5.34 (H₂C-CH₂), 29.92 (CH₂-Cl), 127.89-127.97 (Ph), 130.60-131.63 (Ph), 130.92-131.02 (Ph), 131.85 (Ph), 134.03-134.17 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 10.22 (OSiCH₂), 5.13 (Si(CH₃)₂), -64.65 (SiCH₃), -79.14, -79.24, -79.47, -79.72 (SiPh).

IR (ATR, cm⁻¹): 3072.73, 3051.47, 3027.76 (C-H phenyl), 2957.03, 2911.62 (C-H), 1594.21, 1430.14 (C=C phenyl), 1267.89 (Si-C), 1130.01, 1066.74, 1054.24 (Si-O-Si), 998.36 (C-H phenyl), 697.59 (C-Cl).

EA: Anal. calcd for C₈₀H₁₁₈Cl₆O₁₆Si₁₈ (%): C, 46.78, H, 5.79; found: C, 46.96; H, 5.81.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₈₀H₁₁₈Cl₆Na⁺O₁₆Si₁₈: m/z 2071.2290 [M + Na⁺]. Found: 2071.2335.

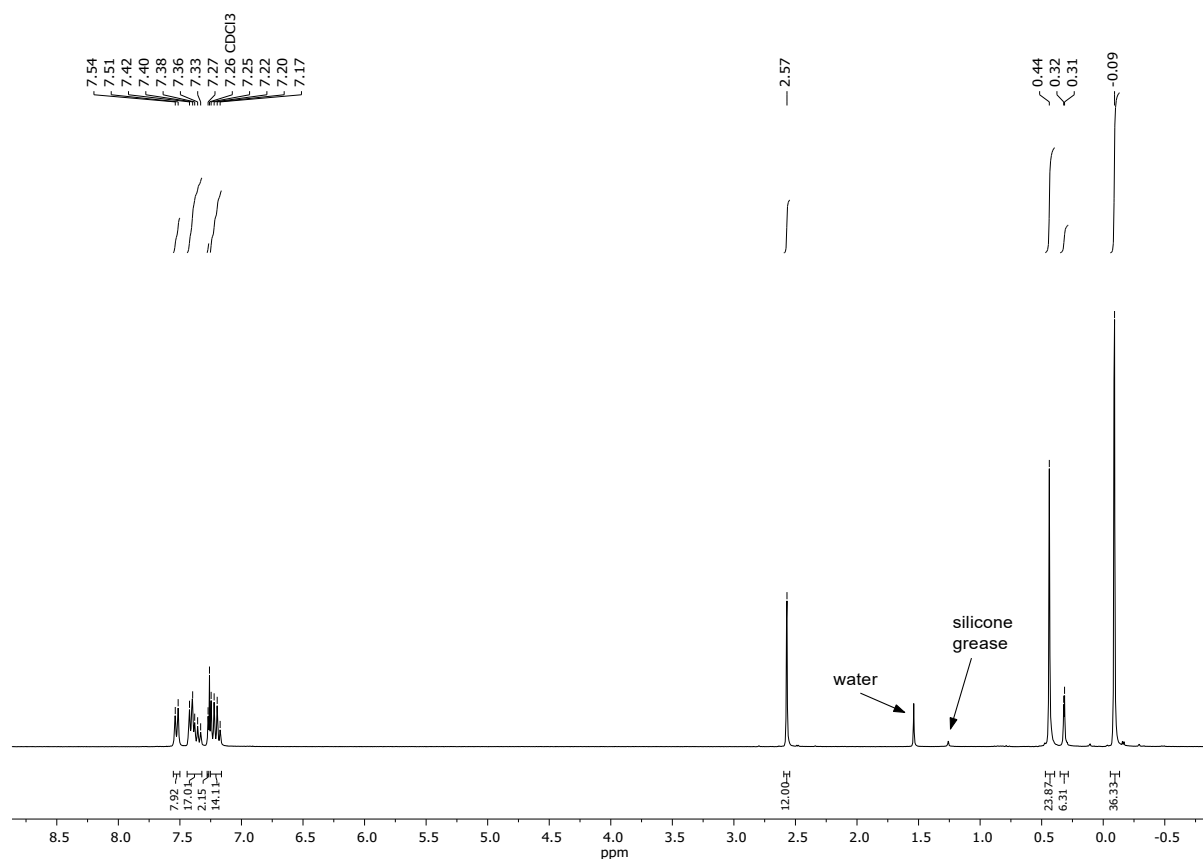


Fig. S24. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃.

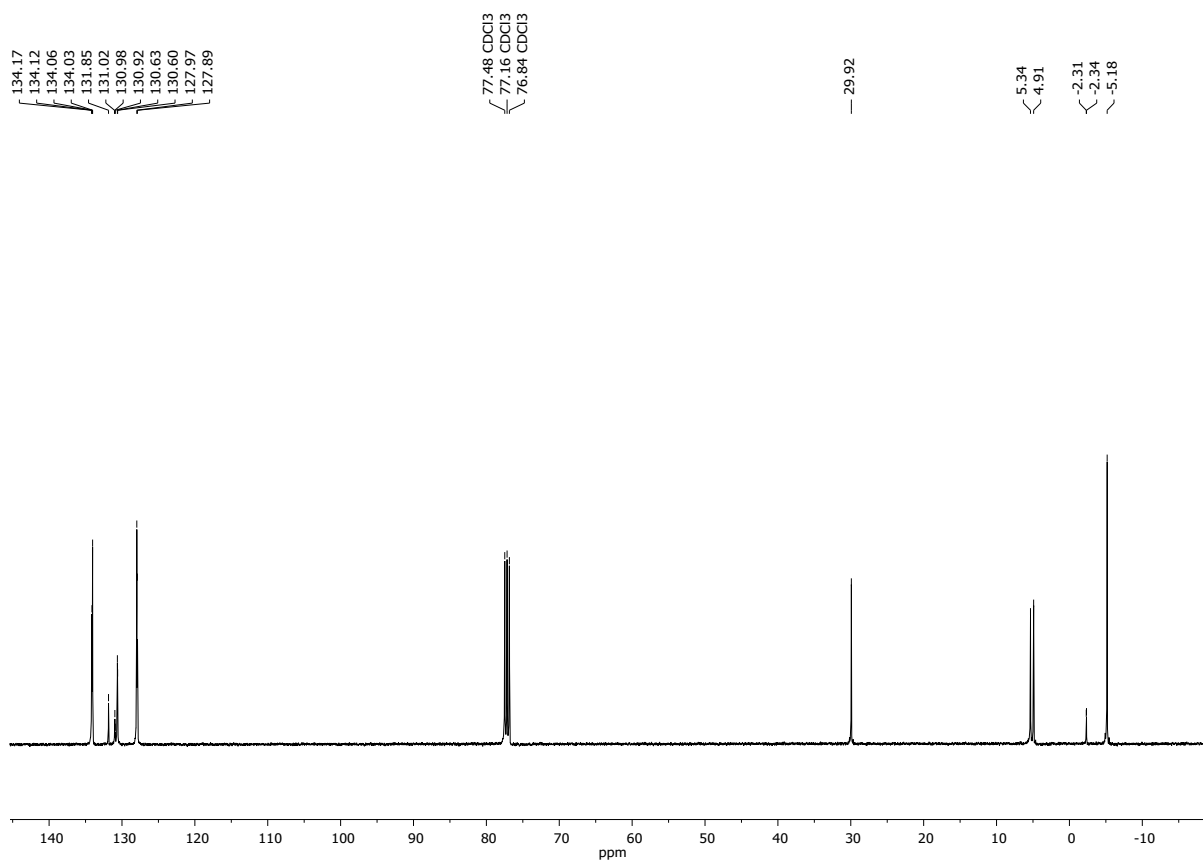


Fig. S25. ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃.

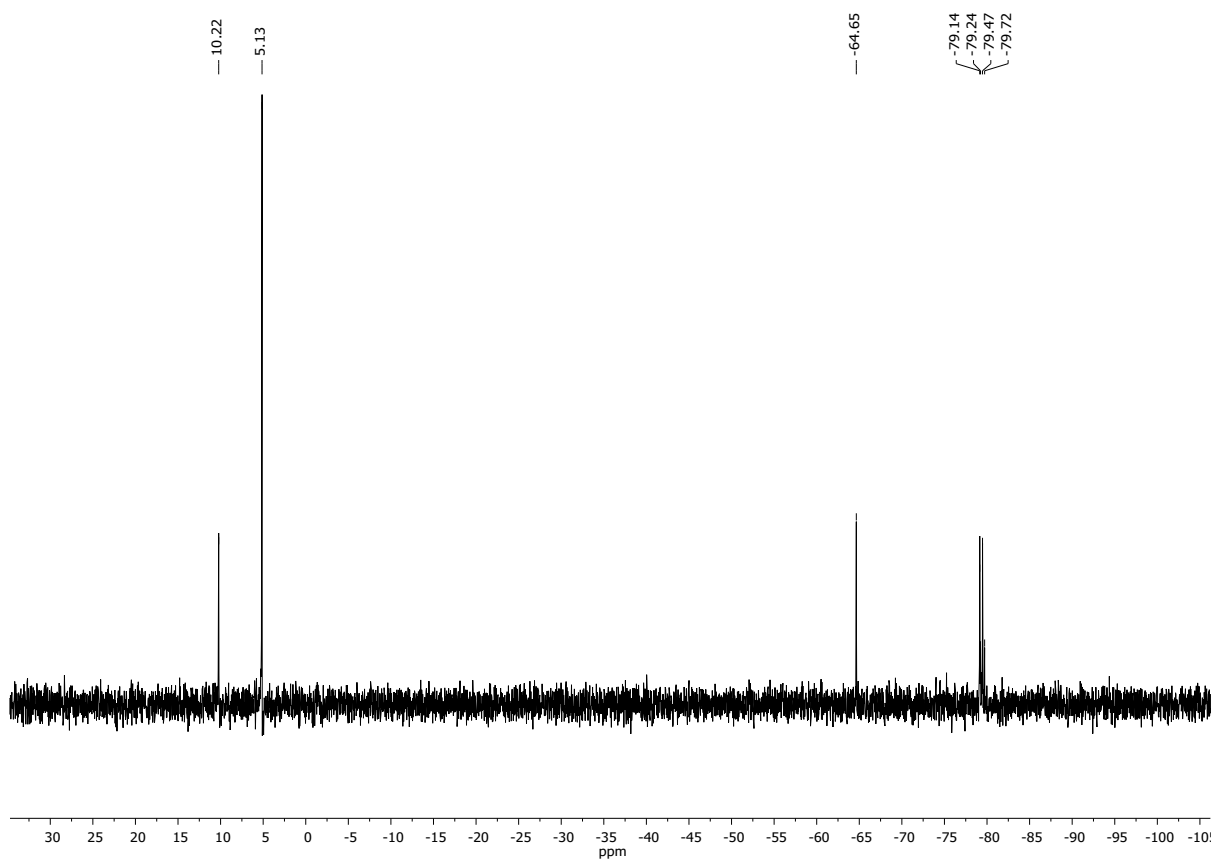
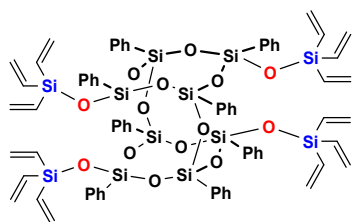


Fig. S26. ²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃) spectrum of DDSQ-d(SiCH₂Cl)₃.

DDSQ-t(OSiVi₃)



White solid. Isolated Yield 71%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 5.65 (dd, *J*_{H-H} = 20.2, 4.1 Hz, 12H), 5.81 (dd, *J*_{H-H} = 14.9, 4.1 Hz, 12H), 6.03 (dd, *J*_{H-H} = 20.1, 14.9 Hz, 12H), 7.03 (t, *J*_{H-H} = 7.6 Hz, 8H), 7.15-7.25 (s, 17H, Ph), 7.27-7.44 (m, 15H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 127.32, 127.46 (Ph), 129.84, 130.16 (Ph), 131.56 (Ph), 133.02 (Ph), 134.36 (H₂C=CH-), 134.64 (H₂C=CH-), 135.08 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -23.96 (SiVi₃), -75.20, -78.57 (Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3072.01, 3050.47, 3006.54 (C-H phenyl), 2968.79, 2946.21 (C-H), 1592.93, 1429.66 (C=C phenyl), 1129.07, 1096.78, 1045.57, 1005.30 (Si-O-Si), 959.37 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for C₇₂H₇₆O₁₄Si₁₂ (%): C, 57.56, H, 5.10; found: C, 57.79; H, 5.12.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₇₂H₇₆Na⁺O₁₄Si₁₂: *m/z* 1523.2358 [M + Na⁺]. Found: 1523.2365.

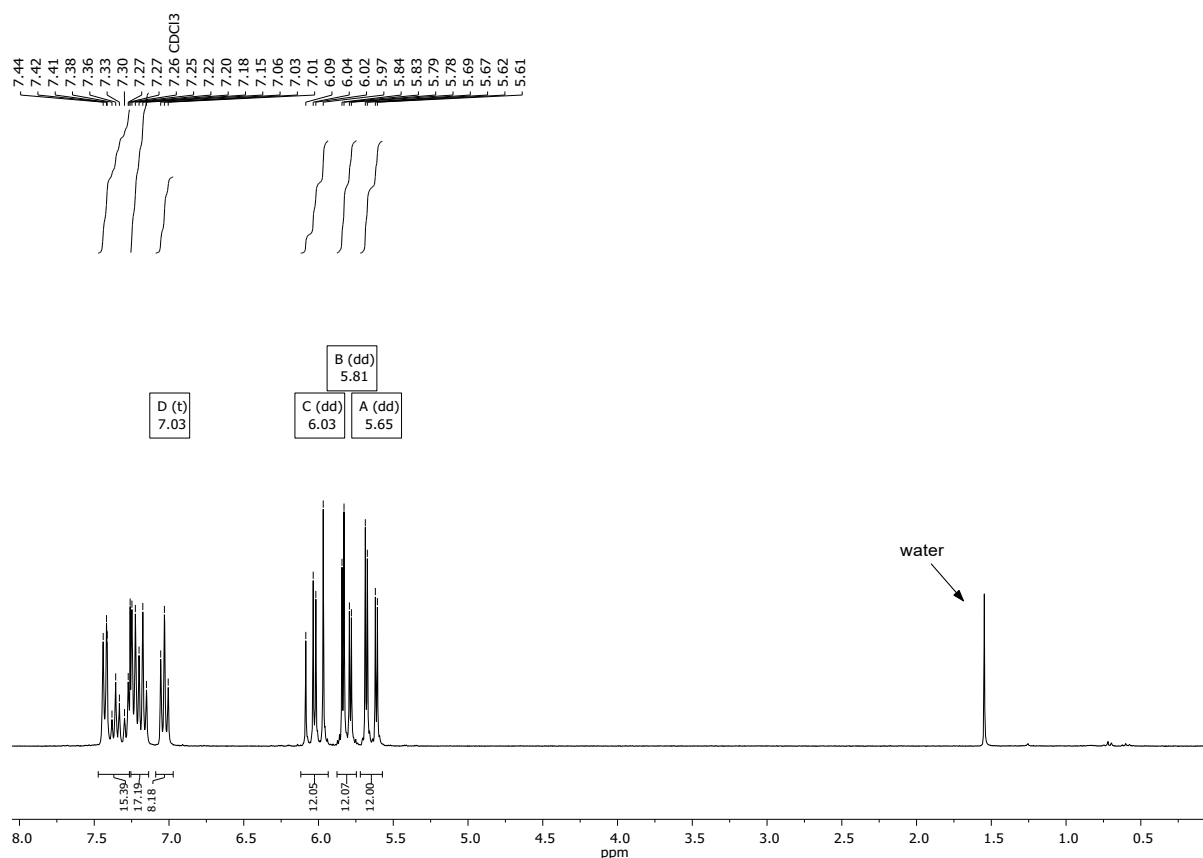


Fig. S27. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of DDSQ-t(OSiVi₃).

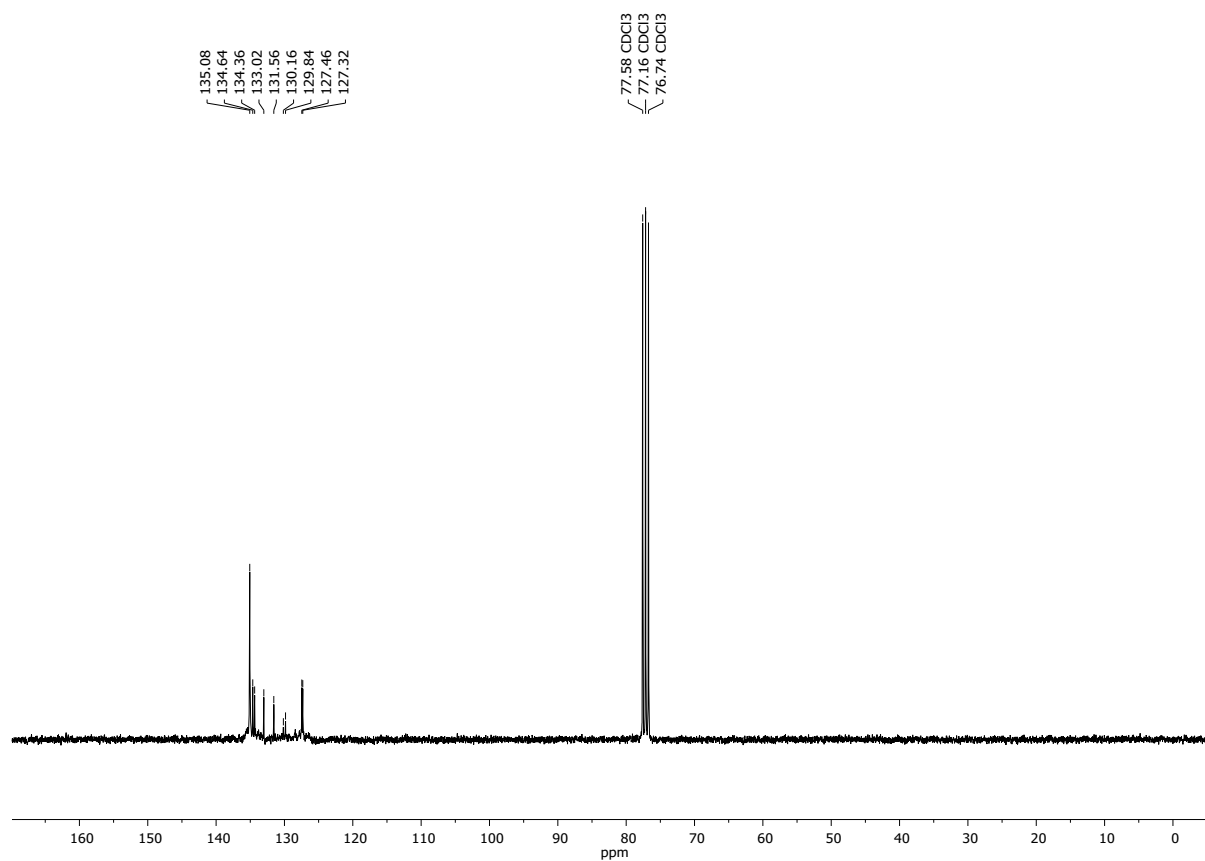


Fig. S28. ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **DDSQ-t(OSiVi₃)**.

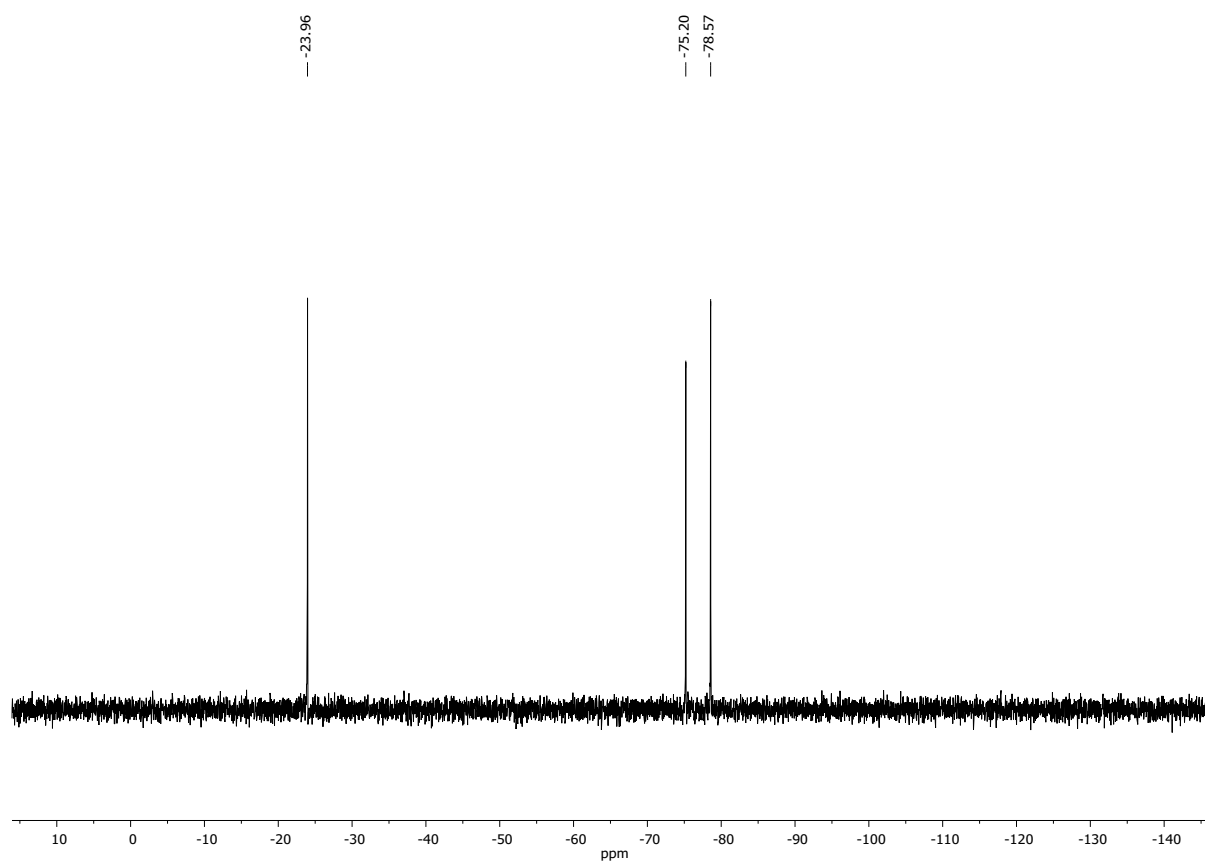
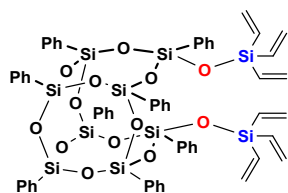


Fig. S29. ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **DDSQ-t(OSiVi₃)**.

semi-DDSQ-d(OSiVi₃)



White solid. Isolated Yield 5%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 5.92 (dd, *J*_{H-H} = 19.3, 4.9 Hz, 6H), 6.11 (m, 9H, H₂C=CH-), 6.22 (m, 3H, H₂C=CH-), 7.12-7.20 (m, 12H, Ph), 7.29-7.42 (s, 21H, Ph), 7.49 (d, *J*_{H-H} = 6.6 Hz, 4H), 7.55 (d, *J*_{H-H} = 6.8 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 127.62, 127.84-127.91 (Ph), 130.28-130.44 (Ph), 130.80 (Ph), 132.93 (Ph), 134.25-134.29 (Ph), 134.84 (H₂C=CH-), 135.53 (H₂C=CH-).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -23.86 (SiVi₃), -75.75, -76.27, -78.03 (Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3072.23, 3050.69, 3027.86, 3007.26 (C-H phenyl), 2970.08, 2947.04, 2924.28 (C-H), 1593.45, 1429.90 (C=C phenyl), 1271.10 (Si-C) 1128.43, 1051.43, 1029.00, 1007.15 (Si-O-Si), 998.17 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for C₆₀H₅₈O₁₃Si₁₀ (%): C, 58.84, H, 4.61; found: C, 59.08; H, 4.63.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₆₀H₅₈Na⁺O₁₃Si₁₀: m/z 1289.1462 [M + Na⁺]. Found: 1289.1462.

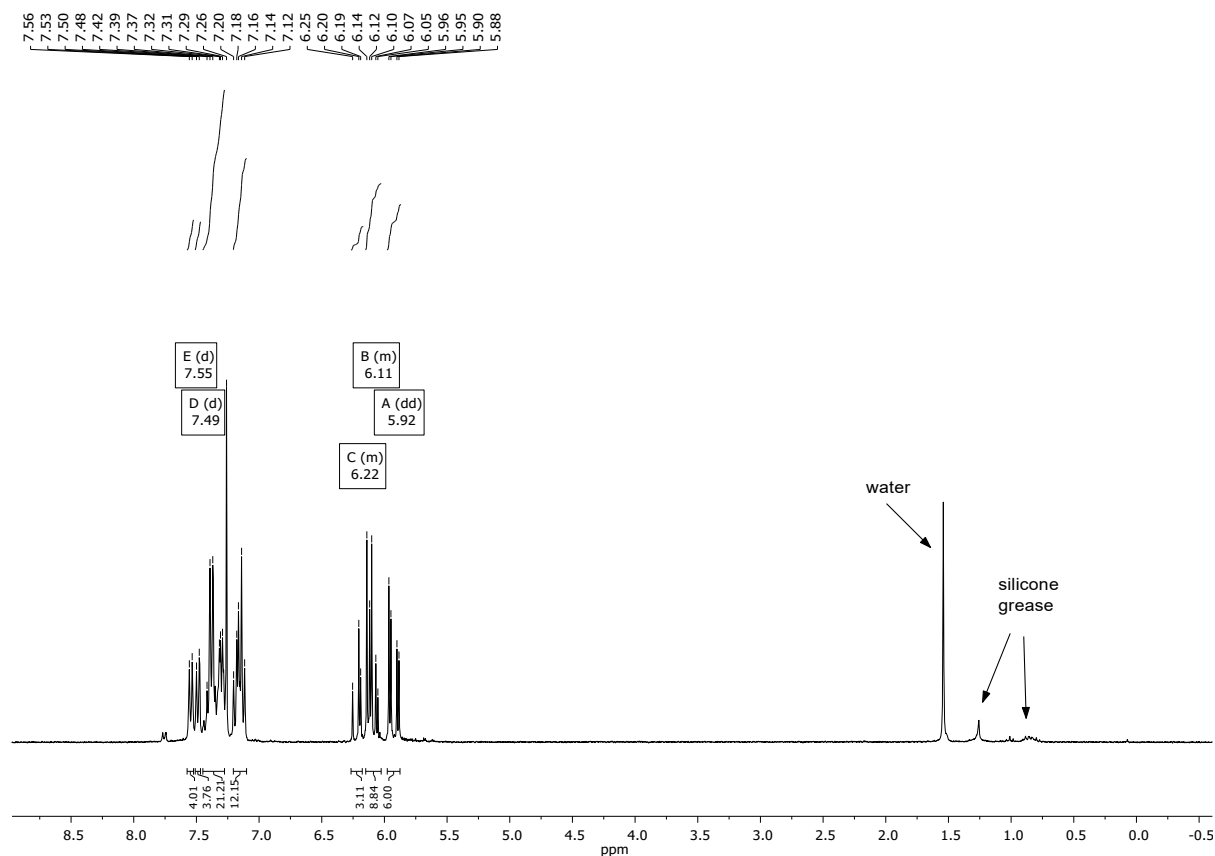


Fig. S30. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of semi-DDSQ-d(OSiVi₃).

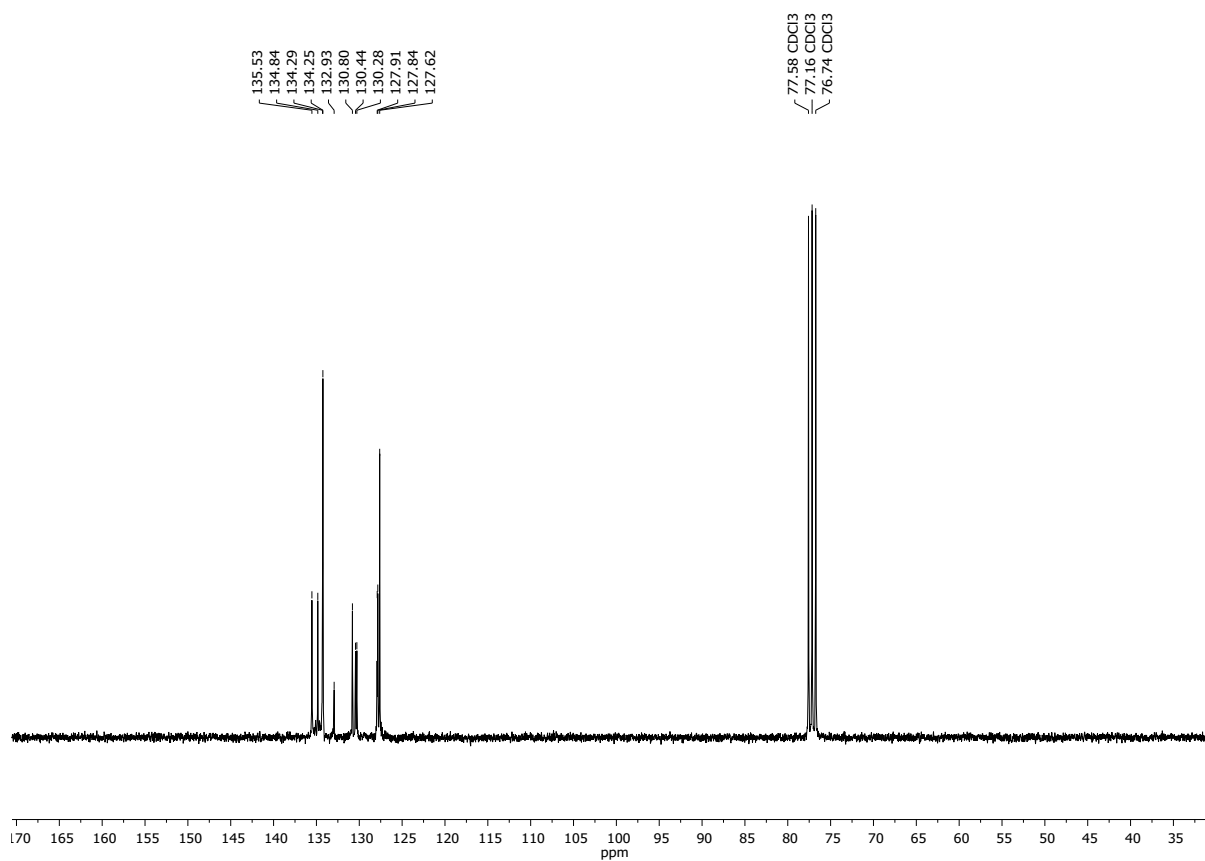


Fig. S31. ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of semi-DDSQ-d(OSiVi₃).

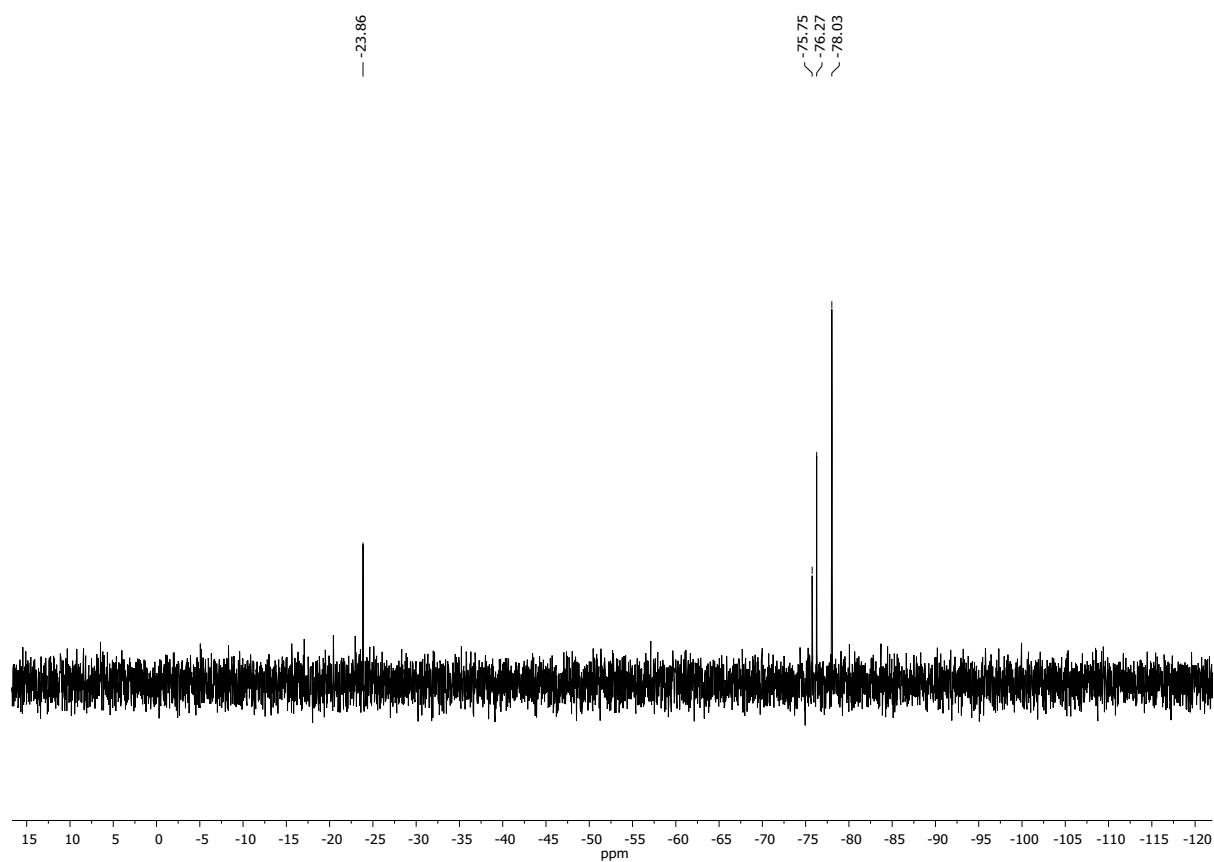
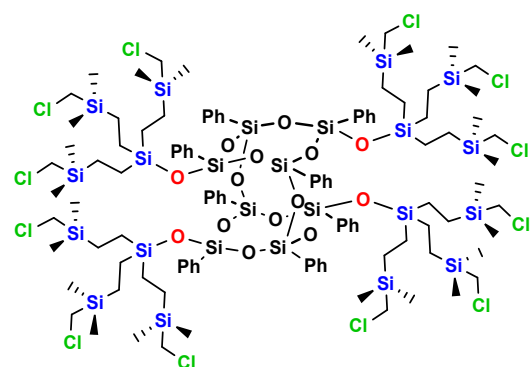


Fig. S32. ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of semi-DDSQ-d(OSiVi₃).

DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃



White solid. Isolated Yield 94%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.20 (s, 72H, Si(CH₃)₂), 0.15-0.36 (m, 48H, CH₂-CH₂), 2.42 (s, 24H, CH₂-Cl), 7.10-7.21 (m, 16H, Ph), 7.28-7.49 (m, 25H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -5.22 (Si(CH₃)₂), 5.19 (CH₂-CH₂), 5.79 (CH₂-CH₂), 29.77 (CH₂-Cl), 127.77-128.19 (Ph), 130.30 (Ph), 131.48 (Ph), 133.26 (Ph), 134.53 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.59 (OSiCH₂), 4.77-4.78 (Si(CH₃)₂), -74.84, -78.25 (Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3072.46, 3050.68 (C-H phenyl), 2955.87, 2915.51 (C-H), 1593.59, 1429.76, 1395.03 (C=C phenyl), 1248.68 (Si-C), 1128.01, 1100.12, 1042.2436 (Si-O-Si), 998.63 (C-H phenyl), 698.38 (C-Cl).

EA: Anal. calcd for C₁₀₈H₁₈₄Cl₁₂O₁₄Si₂₄ (%): C, 46.23, H, 6.61; found: C, 46.41; H, 6.64.

ESI-TOF MS: Calcd. for C₁₀₈H₁₈₄Cl₁₂Na⁺O₁₄Si₂₄: m/z 2819.4303 [M + Na⁺]. Found: 2819.4686.

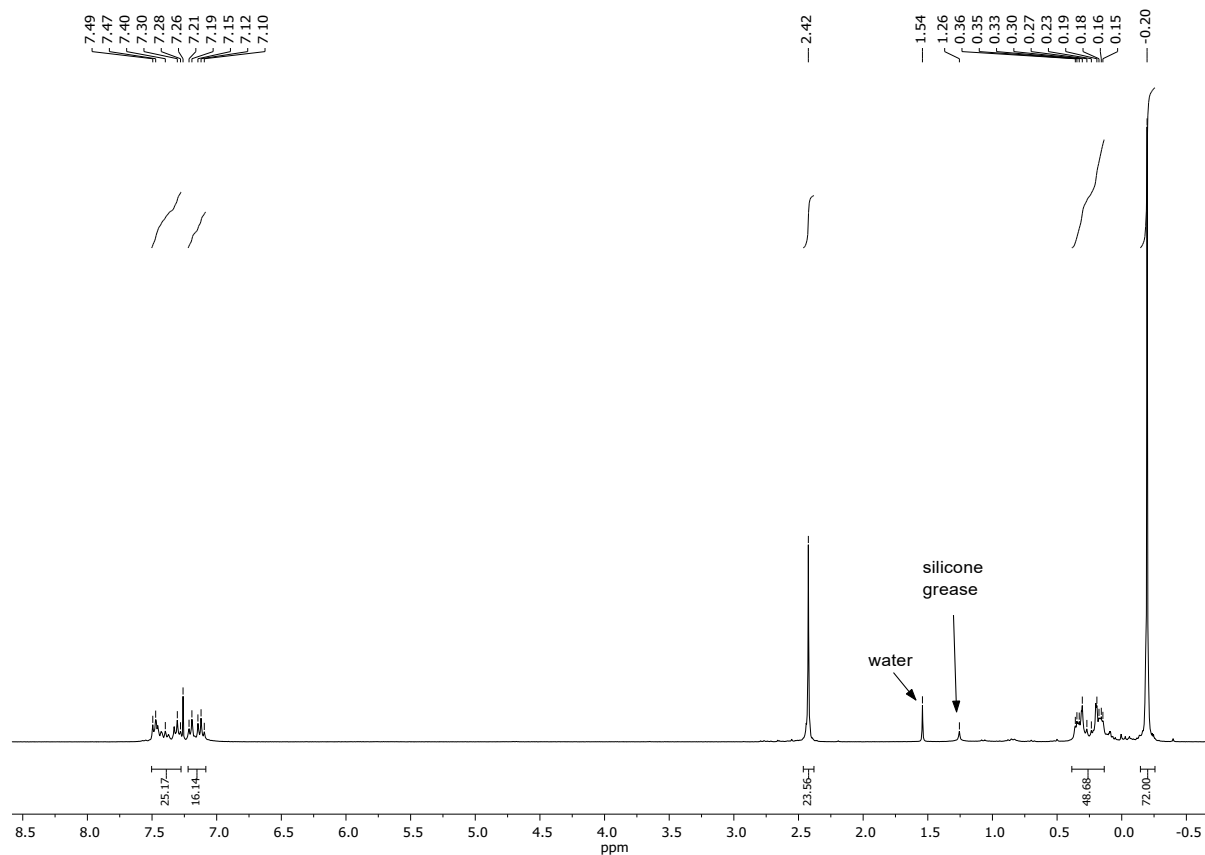


Fig. S33. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of DDSQ-t(SiCH₂Cl)₃.

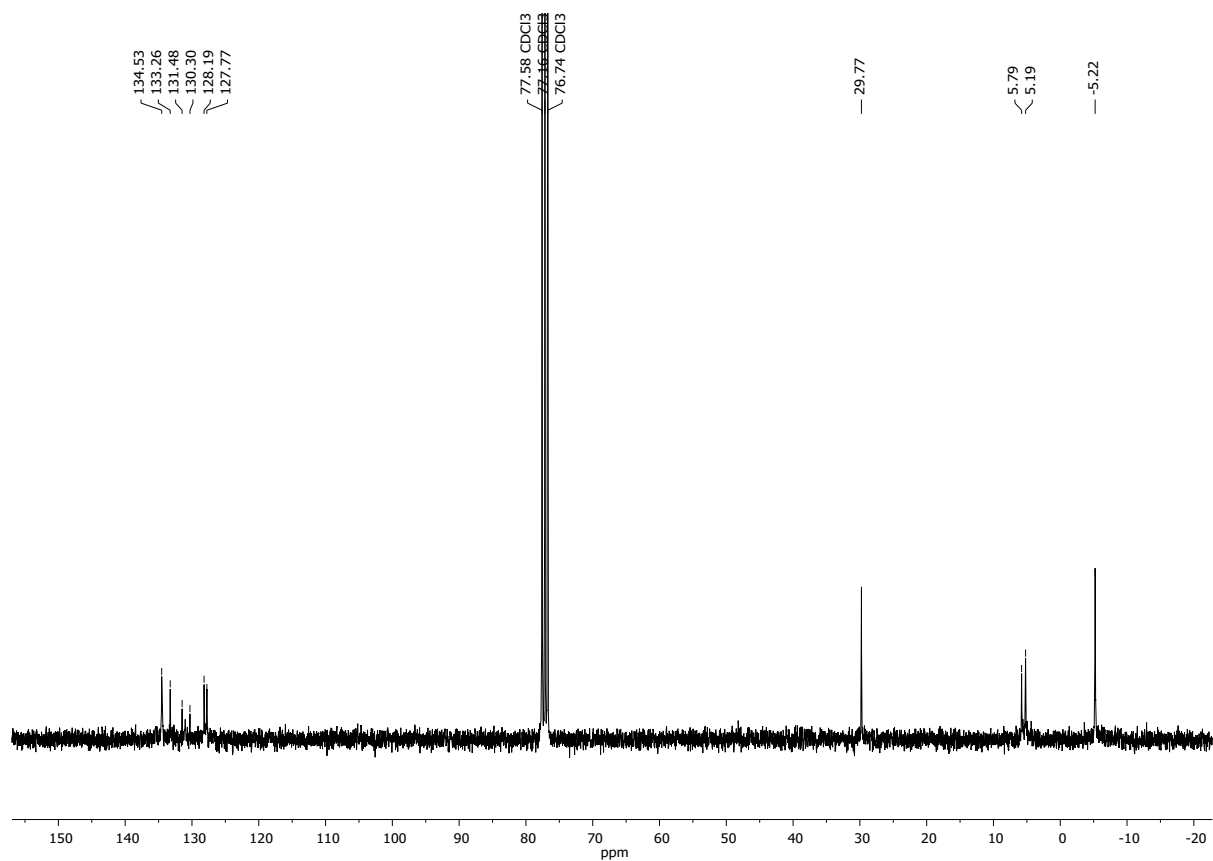


Fig. S34. ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of $\text{DDSQ-t}(\text{SiCH}_2\text{Cl})_3$.

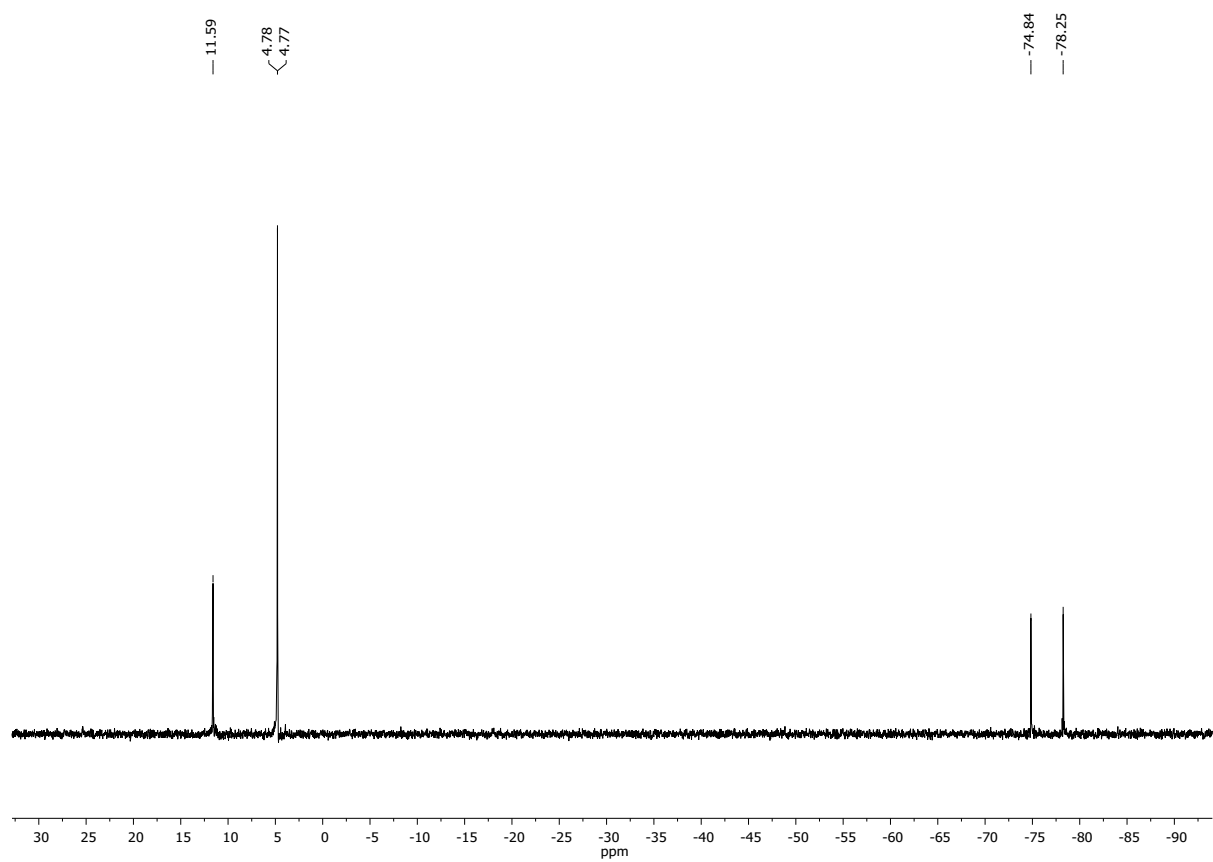


Fig. S35. ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of $\text{DDSQ-t}(\text{SiCH}_2\text{Cl})_3$.

7. References

- 1 D. Brząkałski, M. Walczak, J. Duszczyk, B. Dudziec and B. Marciniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, **2018**, 4905–4910.
- 2 K. Mituła, M. Dutkiewicz, B. Dudziec, B. Marciniak and K. Czaja, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, **132**, 1545–1555.
- 3 Agilent Technologies, *CrysAlisPro (Version 1.171.33.36d)*, Agilent Techn. Ltd, UK, 2011.
- 4 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 2015, **71**, 3–8.
- 5 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, **71**, 3–8.

RESEARCH ARTICLE

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2023,
10, 4587Tricky but repeatable synthetic approach to
branched, multifunctional silsesquioxane
dendrimer derivatives†Aleksandra Mrzygód,^{a,b} Rafał Januszewski,^{a,b} Julia Duszczał,^{a,b}
Michał Dutkiewicz,^c Maciej Kubicki^a and Beata Dudzicz^{*a,b}

Dendrimers are a wide group of chemical compounds that are still being studied extensively. New dendrimer cores are sought to improve their physicochemical properties. We present the syntheses of silsesquioxane dendrimers with different cores, from mono- T_8 , octa- T_8 silsesquioxane to di- and tetrafunctional double-decker silsesquioxanes. These compounds were obtained by a sequence of hydrosilylation and reduction reactions in a one-pot protocol. As part of the research, the location of reactive Si-H and Si-Vi bonds on the selectivity of the hydrosilylation process was verified, as well as two reducing agents $LiAlH_4$ and Red-Al[®], on the reduction process. In addition, the reactivity of the obtained new hydrogen derivatives of these SQs was tested in the process of hydrosilylation with selected olefins and in a repetitive one-pot route to increase the generation of these dendritic systems.

Received 17th March 2023,
Accepted 10th June 2023
DOI: 10.1039/d3qi00500c

rsc.li/frontiers-inorganic

Introduction

Dendrimers are specific macromolecular compounds of precisely defined, often spherical three-dimensional structure, built of a multifunctional core with respectively attached branching units (arms). Their important aspect is the architecture which is constituted of three parts: the core – placed in its interior, repeating units forming tree-like branched structure and external surface functional groups. Various types of connections are used in the chemistry of dendrimers, e.g. the poly-amidoamines, polyamides, poly(L-lysine), organophosphorus or organosilicon compounds, i.e. silanes, carbosilanes, siloxanes, carbosiloxanes.^{1–3} Systems bearing phosphorus or silicon branching points have recently emerged within this family of dendrimers.⁴

With regards to carbosilane dendrimers, two synthetic paths to their formation can be distinguished. The first method applies hydrosilylation reactions, e.g. tetravinylsilane hydrosilylated with dichloromethylsilane to obtain Si-Cl

bonds. The Grignard reaction follows, which usually forms a compound possessing unsaturated carbon-carbon – silicon bonds, e.g. Si-vinyl, Si-allyl.^{5–9} The second protocol is based on the reduction of the Si-Cl bond to introduce Si-H.¹⁰ The compounds resulting from both these methods contain reactive Si-Vi or Si-H, susceptible to further transformation, increasing dendrimer's generation with more branching units. For carbosilanes, the procedure employing Grignards reagents is more popular.

The properties that determine dendrimers' subsequent application depend on, i.e. their size and type of surface/end groups. There are reports on the investigation of pure carbosilane dendrimers series (G3–G8 generations) vs. their hybrid carbosilane-siloxane analogues (G4, G6, G7 generations).^{11,12} Interestingly, there is a correlation between the T_g and the type of functional groups in the surface layer but not in terms of dendrimer generation. On the contrary, the high molecular weight of dendrimers is responsive to specific interactions between molecules with the increasing generation and it is manifested by increases in melt viscosity and an effective liquid–solid transition. As for the surface groups, in addition to standard silane groups, the hydroxyl, imidazole, sulfonate, and carboxylate phosphonium groups enabling anchoring metal atoms are interesting.^{13–17} Considering organosilicon-based dendrimers, carbosilanes are one of particularly important systems due to their properties that influence further application. They have been used in diverse areas of chemistry or medicine, e.g. in catalysis, anticancer therapy, immunotherapy and drug/gene delivery.^{18–22} The cores of such systems can

^aFaculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 61-614 Poznan, Poland. E-mail: beata.dudzicz@gmail.com

^bCentre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznan, Poland

^cAdam Mickiewicz University Foundation, Poznan Science and Technology Park,
Rubież 46, 61-612 Poznan, Poland

†Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental pro-
cedures, analytical data of isolated compounds. CCDC 2184824 and 2184825.
For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI:
<https://doi.org/10.1039/d3qi00500c>



be constructed of silanes, cyclosiloxanes, 1,3,5-trisilylcyclohexane, as well as more extensive structures, such as silsesquioxanes.^{3,23,24}

The latter, *i.e.* silsesquioxanes (SQs), are hybrid compounds characterized by the presence of a rigid, inorganic Si–O–Si core and organic substituents attached to silicon atoms of this core. Their general formula, *i.e.* (RSiO_{1.5})_n, where R stands for organic functional group and n reflects the number of repetitions of this unit from 6 to 18,²⁵ does not give insight into the spatial architecture of these systems. They may constitute random resins or more defined ladder, open- or closed cage, and recently also double-decker silsesquioxanes (DDSQ).^{26–28} In the literature, there is limited information on the use of T₈-type SQ dendrimer cores with a particular emphasis on octa-functionalized SQs due to their spherical architecture.²⁴ The advantage of the surface area of octa-T₈ SQs with diverse organic functionalities is the possibility of increasing their compatibility with organic materials. The use of this system makes it possible to obtain a large number of functional groups with a small number of synthetic steps.^{29,30} It should also be mentioned that SQs are present in dendrimers not only cores but also as repeat units (known as hyperbranched polymers based on SQs)³¹ or SQs as surface functionalities.³² However, the reports on the use of monofunctional T₈-type SQ as the core of specific dendrons are limited.^{30,33,34} The research on the use of DDSQ as cores of dendrimers is even less explored.³⁵ In general, the formation of SQ-based dendrimers is based on a classical approach concerning divergent and convergent methodology.²⁴ The advantage of divergent protocols for SQs containing dendrimers is due to the multiplicity of reactive groups at SQs, their diversity which enables a wide range of chemistry tools and also on 3D SQ structure that diminish potential steric crowding of the end moieties. However, there are also few reports of the use of convergent routes.³⁶ Due to diversity in the functional groups at SQs inorganic core, their modification is tunably varying from amidation, Michael addition, and thiol–ene reaction to metathesis or hydrosilylation, often employing reaction sequences.²⁴ In the case of carbosilane arms at SQ cores, they may be classically modified *via* hydrosilylation of the followed by Grignard reaction.³⁷ Reports on the use subsequent Si–Cl reduction to Si–H are very scarce.³⁸ Resulting products may possess phosphine, ferrocene surface groups, which made them possible to be applied as potential catalysts, *i.e.* in hydroformylation, hydro-carbonylation and methoxy-carbonylation reactions, as platinum electrode modifiers, respectively.^{37,39–44} In general, the application of silsesquioxane dendrimer hybrid systems is comprehensive, ranging from catalysis, liquid crystals to photoactive hybrid systems used as probes, *e.g.* in MRI, photodynamic therapy or drug delivery.²⁴

Here, we present studies on the elaboration of a synthetic protocol leading to the formation of silsesquioxane dendritic systems with different types of cores ranging from T₈ to closed- and open-cage DDSQ systems. These compounds possess a various number of carbosilane functionalities, varying from one, two, four and eight, respectively. The synthetic protocol is

based on the hydrosilylation reaction and the subsequent reduction performed in a one-pot repetitive reaction sequence. Within the scope of the studies, two reducing agents, *i.e.* LiAlH₄ and Red-Al[®], were verified. They turned out to be efficient with the respective type of silsesquioxane core. As a result, a series of SQs-based dendrimers of G2 generation possessing from 4 to 32 reactive Si–H end groups was effectively obtained. The presence of end Si–H groups opens possibilities for further functionalization/modification *via i.e.* consecutive hydrosilylation with, *e.g.* olefins (tests with allyl glycidyl ether, 1-octene), as well as the possibility to further increase of dendrimers generation (Scheme 1). This is the first comprehensive synthetic report describing the evaluation of the nature of SQ core and the type of chlorosilane on the efficiency of reactions and regioselectivity in the synthesis of silsesquioxane-based dendrimers.

Results and discussion

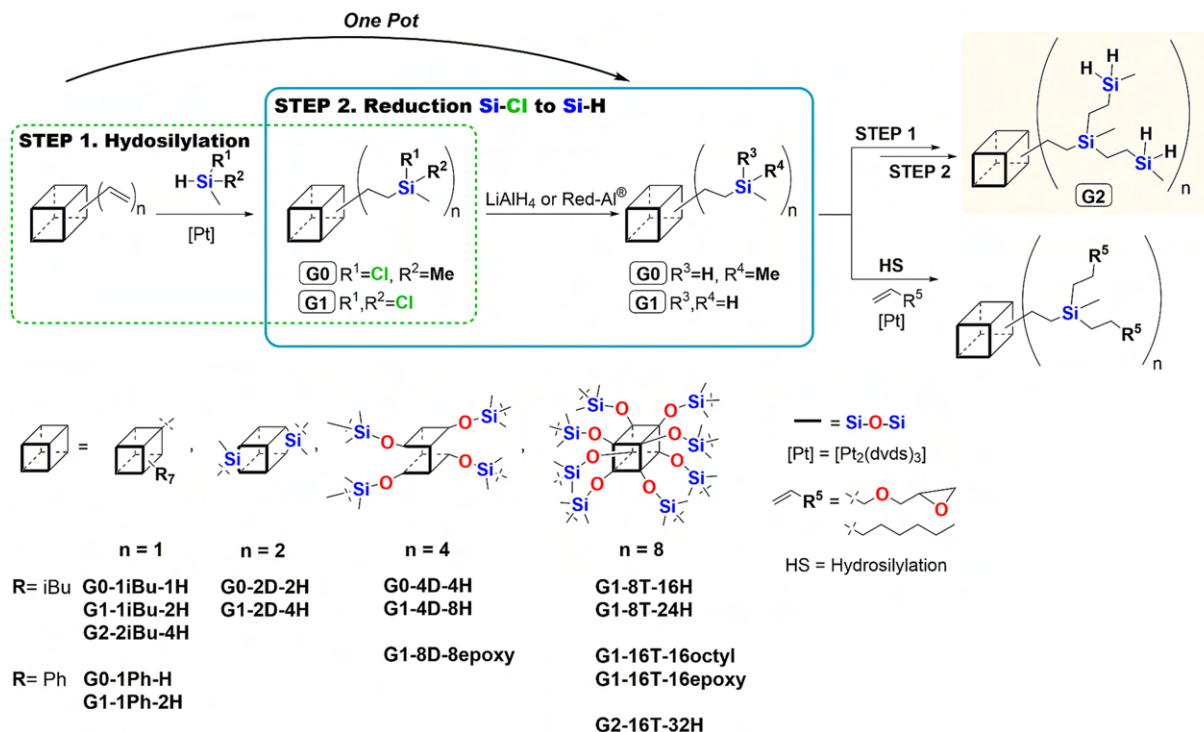
Synthesis of the first generation of carbosilane dendrimers with silsesquioxane cores

Hydrosilylation of C–C multiple bonds is still one of the major catalytic routes for functionalization of organosilicon compounds and is also common in industry. This process is characterized by its atom-efficiency, broad substrate scope, and widespread application.^{45,46} However, the reaction may not proceed with complete selectivity control and two main products may be obtained, *i.e.* α or β due to the Markovnikov rule. Moreover, the possibility for other side processes, *i.e.* dehydrogenative silylation, isomerization or hydrogenation may also be observed.⁴⁷

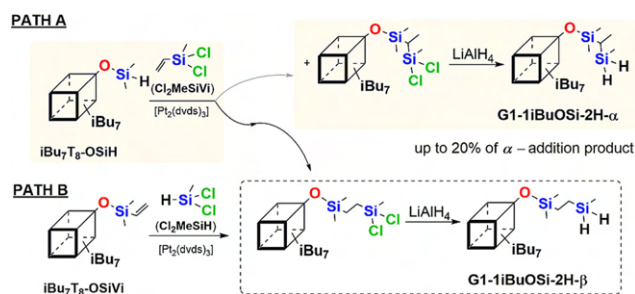
In general, for olefin hydrosilylation β-regioselectivity is preferred especially in terms of dendrimer formation. It is favoured, *e.g.* due to steric hindrance of the surface groups and their further availability. The reaction selectivity may be influenced by various factors, *e.g.* a suitable catalyst, and reaction temperature, but also by the location of Si–H and olefin (Si–Vi) reactive bonds in reactants. Therefore, it was decided to verify the location of the Si–H moiety, whether in the silsesquioxane structure or in the olefin, *i.e.* unsaturated chloroorganosilicon component, susceptible to further modification.

A model reaction was selected with the hydrogen derivative **iBu₇T₈OSiH**, (synthesized according to the literature data)⁴⁸ and dichloromethylvinylsilane (**Cl₂MeSiVi**) to be tested in Pt-mediated hydrosilylation (Scheme 2, PATH A). In this way, the reaction could be monitored easily by FT-IR *via* analysis of changes in the area of the bands at *ca.* $\bar{\nu}$ = 2100 and 900 cm^{–1} corresponding to the stretching vibrations of Si–H bond, located in the SQs reagent. The reaction was carried out in the presence of Karstedt's catalyst ([Pt₂(dvds)₃]) for 24 h at 95 °C.⁴⁹ After reaction completion, which was manifested by complete disappearance of the Si–H band in the FT-IR spectrum, the solvent and unreacted chlorosilane were evaporated. The crude product containing two Si–Cl moieties was subjected to consecutive reduction to form Si–H groups testing lithium alu-





Scheme 1 Synthetic route to obtain dendritic systems via hydrosilylation followed by reduction.



Scheme 2 Possible selectivity of hydrosilylation reaction using mono- T_8 SQ with different location of the Si-H functionality resulting in the formation of two products **G1-1iBuOSi-2H- β** and **G1-1iBuOSi-2H- α** .

minium hydride (LiAlH_4) as a convenient reducing agent (Scheme 2).

However, after the isolation of the product resulting from PATH A, the ^{29}Si NMR analysis showed the presence of doubled peaks in the area of all types of silicon atoms present in the postulated compound containing two Si-H moieties. These resonance lines, *e.g.* 11.69, 11.44 (M-unit Si), -29.08, -30.21 (Si-H), -66.89, -67.03, -67.07, -67.10, -67.74, -67.87, -67.90 (T-unit Si), and -109.64 and -109.93 (Q-unit Si) ppm indicated the presence of a mixture of two products, *i.e.* β and α obtained in a 80:20 ratio, abbreviated as **G1-1iBuOSi-2H- β** and **G1-1iBuOSi-2H- α** , respectively (Fig. 1a). ^{13}C NMR spectra revealed the presence of resonance lines at 2.37 and 11.80 ppm corresponding to $-\text{CH}_2-$ moieties of the β isomer (**G1-1iBuOSi-2H- β**) and 4.53 and 9.83 ppm correlating to $\equiv\text{CH}$

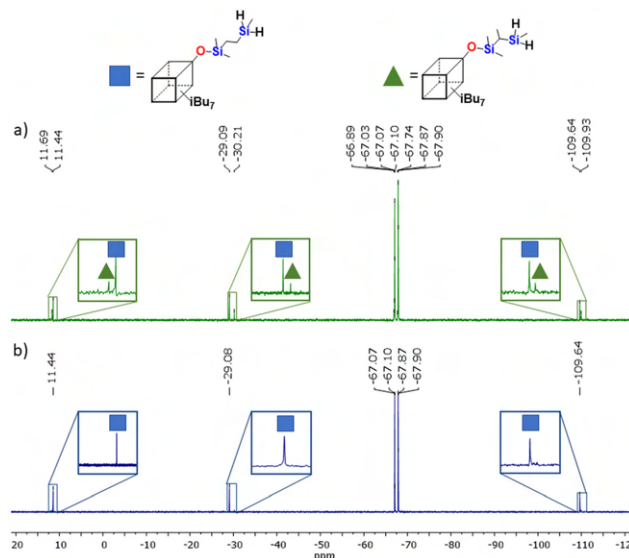


Fig. 1 A selected range of stacked ^{29}Si NMR spectra of (a) a post reaction mixture (PATH A) confirming the presence of **G1-1iBu-OSi-2H- β** and **G1-1iBu-2H- α** , (b) regioselective formation (PATH B) of **G1-1iBu-2H- β** product.

and $-\text{CH}_3$ units in α isomer (**G1-1iBuOSi-2H- α**). Also verified by DEPT-135 (see ESI, Fig. S50†).

As the hydrosilylation reaction resulted in formation β and α addition products some literature discusses the impact of the location of Si-H moiety (at the SQs core or olefin) on reac-



tion selectivity, we decided to verify this.^{50,51} For this reason, an analogous hydrosilylation and reduction protocols were designed (PATH B) but varying in the structure of reagents, *i.e.* **iBu₇T₈-OSiVi** and dichloromethylsilane (**Cl₂MeSiH**) were used as substrates. Interestingly, preservation of almost all reaction conditions, with the sole change in the location of the Si–H group, from silsesquioxane to chlorosilane, enabled the regioselective formation of **G1-1iBuOSi-2H-β** system, confirmed by NMR analyses. It may be seen, especially in the ²⁹Si NMR spectrum the presence of peaks corresponding to respective silicon atoms, *e.g.* 11.44 (M-unit Si), –29.08 (Si–H), –67.07, –67.10, –67.87, –67.90 (T-unit Si), and –109.64 (Q-unit Si) ppm (Fig. 1b). The selectivity of this reaction may be a derivative of two factors, *i.e.* steric bulkiness of SQs core but also the electronic effect of substituents (*i.e.* Cl *vs.* O) in reactive Si–H and Si–HC=CH₂ groups. It affects the type of olefin insertion into the Pt–H bond of active catalyst occurring as either 1,2- or 2,1-insertion that results in the formation of β or α isomer respectively. Also, it was reported that the presence of electron-withdrawing atom(s) increases the reactivity of Si–H moiety.⁵¹ This is in accordance with the Chalk–Harrod’s mechanism.^{47,63}

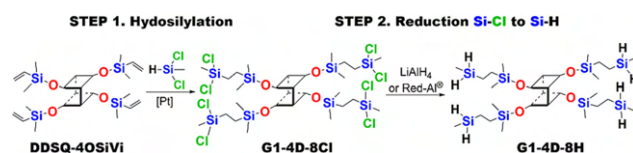
The obtained results facilitated the selection of the optimal location of the Si–H and Si–Vi bonds in applied reactants. This also helped to develop an efficient protocol for the synthesis of dendritic systems using different types of silsesquioxane cores, *i.e.* di- and tetra-DDSQ as well as octa-T₈. As the usage of silsesquioxanes possessing reactive Si–Vi moieties affects the final regioselectivity of the β-addition product, it was decided to apply two compounds direct linked to the vinyl group to T₈ core, without the –OSi(Me)₂– unit between them. For this purpose, we omitted the β symbol in the abbreviations of products (unless needed) in further parts of the manuscript. Additionally, the **iBu₇T₈-Vi** is obtained in fewer steps of the synthetic path.⁵² For the proper exploration of the sequence of hydrosilylation (1.) and reduction reactions (2.), the **iBu₇T₈-Vi** was used as a model reagent to react with dichloromethylsilane (**Cl₂MeSiH**) in order to optimize reaction conditions and enable the formation of **G1-1iBu-2H**. The first of the reaction sequence was hydrosilylation, which was carried out using Karstedt’s catalyst ([Pt₂(dvds)₃]) at 95 °C for 24 h with stoichiometry [**iBu₇T₈-Vi**]:[**Cl₂MeSiH**]:([Pt₂(dvds)₃]) = 1:2:1 × 10^{–4}. Two-fold excess of **Cl₂MeSiH** enabled >99% conversion of **iBu₇T₈-Vi**. After completion of the reaction, the solvent and unreacted chlorosilane were evaporated under reduced pressure and crude dichloro product as an intermediate product (**G1-1iBu-2Cl**) was dried and the subsequent step of the PATH B was maintained. The reduction was performed in toluene, and 1.2 equiv. of reducing agent per one reactive Si–Cl group was added and the reaction was conducted at room temperature for 20 h. In this case, LiAlH₄ was used. When the reaction was finished, the by-products, such as lithium chloride and aluminium chloride, were removed by a syringe filter (0.2 μm). The product (**G1-1iBu-2H**) was obtained in 89% isolate yield. An analogue synthetic approach was applied for other monosubstituted T₈ derivatives with *i*Bu groups (**G0-1iBu-1H**, **G2-2iBu-4H**). The comparison of FT-IR spectra of

iBu₇T₈-Vi and **G1-1iBu-2H** showed apparent proof of the differences in their structure. The disappearance of stretching vibration bands deriving from =C–H and C=C bonds at *ca.* $\bar{\nu}$ = 3050 and $\bar{\nu}$ = 1600 cm^{–1}, was noted respectively, with the simultaneous presence of Si–H stretching vibration bands in the range of *ca.* $\bar{\nu}$ = 2100 and 900 cm^{–1} (Fig. S53 in ESI†).

The double-decker silsesquioxane is specific construction of cage silsesquioxanes. It is characterized by two decks of cyclosiloxane rings that are stacked one above the another and connected by two oxygen bridges with phenyl groups at Si core atoms. They may occur in the form of di- and tetrafunctional analogues.^{53,54} As octafunctional T₈ SQs are applied as cores for dendrimers and the reports on DDSQ-based systems resembling dumbbell-shaped dendrimers are very rare in the literature.³⁵

For this, we applied the developed sequence of hydrosilylation reaction (1.) with subsequent reduction (2.) using LiAlH₄ that was verified in terms of di- and tetrafunctional DDSQ, *e.g.* to obtain **G0-2D-2H**. The ¹H NMR spectrum of crude product pointed to the disappearance of resonance lines from vinyl groups at *ca.* 5.90–6.20 ppm. However, as there was no resonance line deriving from Si–H bond which supposed to be present at *ca.* 3.50–3.70 ppm, there was no evidence on the successful completion of Si–Cl to Si–H reduction. The solution for this was to replace the reducing agent from LiAlH₄ to sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminum hydride (Red-Al®). Red-Al® possesses two active reactive hydrogen atoms in its structure and is considered a milder reducing agent.⁵⁵ In the procedure elaborated to yield **G0-2D-2H** the step Si–Cl to Si–H reduction (2.) was performed using 0.6 fold excess of Red-Al® per one reactive Si–Cl group in the DDSQ.

Despite the fact that reduction of Si–Cl to Si–H is a well-known reaction, it has never been verified *in situ*, so we decided to study this process using *real-time* FT-IR spectroscopy. The conducted experiment using **G1-4D-8Cl** (to gain **G1-4D-8H**), revealed that the consumption of Si–Cl with simultaneous formation of Si–H bonds proceeded extremely fast (Scheme 3). Specifically, it occurred immediately after the addition of Red-Al® which was evident from the appearance of a new band in the range of 880–970 cm^{–1} (Fig. 2a). We also observed a notable increase in the process temperature, from approximately 23 °C to 26 °C (Fig. 2b). However, the reaction was performed on a small scale, indicating that, for larger-scale synthesis, the addition of the reducing agent to the reaction mixture along with reaction time should be carefully controlled due to the exothermic nature of the process and possible diffusion issues.



Scheme 3 Synthetic path to obtain **G1-4D-8H** via hydrosilylation followed by reduction.



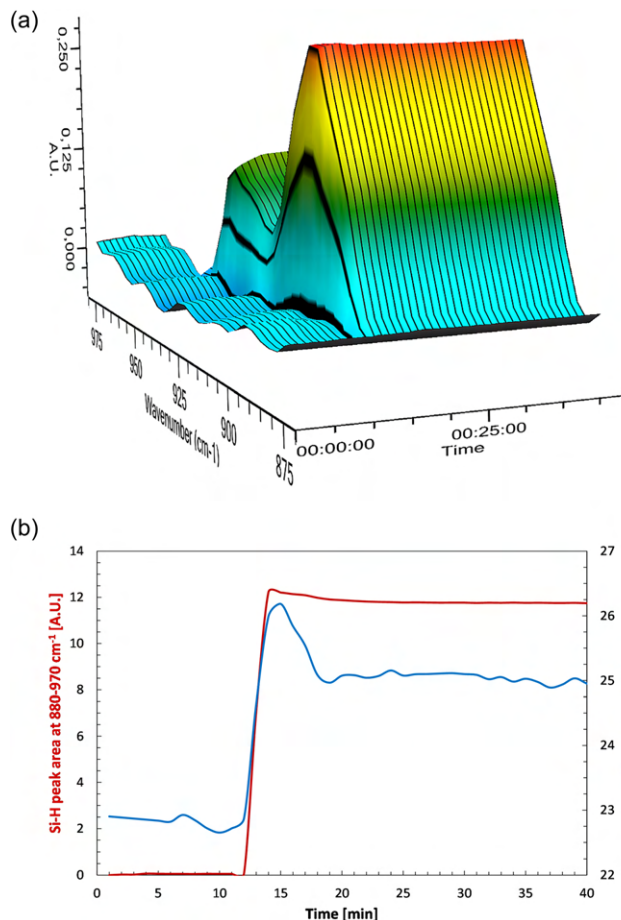


Fig. 2 FT-IR *in situ* spectra of **G1-4D-8Cl** reduction using Red-Al[®] to gain **G1-4D-8H**: (a) 3D illustrations of the Si–H bond formation recorded in real time, (b) plot of Si–H peak area formation vs. temperature in real time of reaction.

Another problem to be solved was the isolation of the pure **G0-2D-2H** product with good yield. In general, the purification of SQ-based compounds can be performed using various techniques such as column chromatography, precipitation, extraction or their combination. Herein, at first, the crude **G0-2D-2H** product was precipitated in acetonitrile (MeCN). This is a good solvent in which Red-Al[®] is soluble, so could be easily decanted. **G0-2D-2H** was properly separated from the impurities by washing with DCM to dissolve the **G0-2D-2H**. After decantation and evaporation of DCM, pure **G0-2D-2H** product was obtained in 64% yield. This isolation procedure was described as Method I and is depicted in Fig. 3 and in Table 1. Interestingly, we found that using a higher excess of reducing agent (*i.e.* 1.5 equiv. of Red-Al[®]) did not improve the product yield, despite being tested for its impact.

The procedure developed for the effective formation of **G0-2D-2H** was transferred to other DDSQ compounds, *e.g.* to obtain **G1-2D-4H** (0.6 equiv. Red-Al[®] on the reactive group). Unfortunately, the isolation yield was unsatisfactory, *i.e.* only 23%. In this case, a different method of isolation was developed which includes a combination of different techniques.

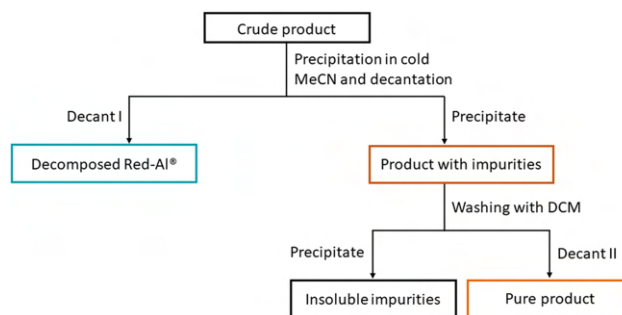


Fig. 3 Method I for isolating products from a reaction mixture from a reaction in which the reducing agent was Red-Al[®] for phenyl derivatives of DDSQ and T₈.

Table 1 Dependence of isolation methods on the yields of respective DDSQ-based dendrimers

	G0-2D-2H	G1-2D-4H	G0-4D-4H	G1-4D-8H
Method I	64%	23%	58%	19%
Method II	90%	85%	94%	91%

One of the procedures was a dropwise addition of the reaction mixture to cold isopropanol (iPrOH) to decompose Red-Al[®] followed by solvent evaporation. The crude product was filtered on a chromatography column with DCM as eluent. Another method was based also on iPrOH used for Red-Al[®] decomposition and washing of resulting precipitate with DCM to extract **G1-2D-4H**. However, none of the presented protocols provided a positive result in the increase of **G1-2D-4H** yield. Finally, as the crucial aspect is decomposition of Red-Al[®] and the fact that DDSQ compounds are not soluble in water, the extraction was performed using toluene and 10% acetic acid water solution. Surprisingly, this procedure enabled the isolation of **G1-2D-4H** in 85% yield and was described as Method II, shown in Fig. 4. All DDSQ-based dendrimers were isolated using both methods to compare their impact on the isolation yield, which was presented in Table 1. As a result, Method II based on the extraction using toluene and 10% acetic acid water solution

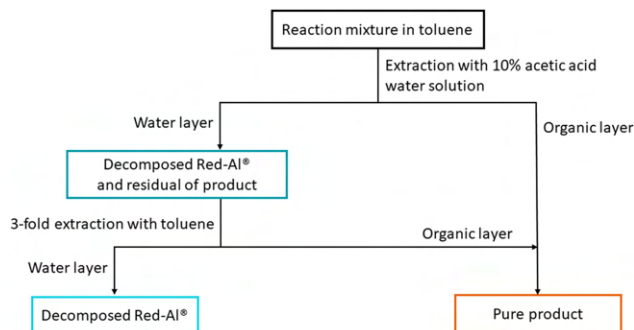


Fig. 4 Method II for isolating products from a reaction mixture from a reaction in which the reducing agent was Red-Al[®] for phenyl derivatives of DDSQ and T₈.



significantly affected the isolation yields of verified compounds when compared to Method I.

After optimizing the conditions for various SQ derivatives, we decided to apply the developed methodology for the functionalization of more challenging structures, namely silesquioxanes bearing a significantly greater number of reactive Si–H species. The Pt-catalyzed hydrosilylation of trichlorovinylsilane with octakis(dimethyl-siloxy)silsesquioxane (**octaT₈-OSiH**) followed by subsequent reduction of the Si–Cl intermediate in the presence of Red-Al[®] gave a mixture of isomers (β : α = 64:36). This phenomenon was expected and also observed for other classes of SQs. However, the opposite approach based on the application of octakis(dimethylvinylsiloxy)silsesquioxane (**octaT₈-OSiVi**) and trichlorosilane resulted in the regioselective formation of β isomer. The same behaviour was observed when the dichloromethylsilane and **octaT₈-OSiVi** were used, which was corroborated by ¹H, ¹³C and ²⁹Si NMR analyses (Fig. S35–S37[†]). The outcomes of these experiments clearly indicated that the application of the chlorohydrosilanes and vinyl-SQ derivatives always leads to the anti-Markovnikov addition products (β isomer), regardless of the type of SQ structure and the number of reactive groups bonded to the SQ cage. Surprisingly, this observation has not been reported so far. The isolation procedure for octa-T₈ derivatives relied on the decomposition of Red-Al[®] in 2-propanol followed by evaporation of the volatiles and subsequent product extraction by *n*-hexane. This simple methodology allowed us to isolate products with satisfactory yields *i.e.* >80%. The synthesized novel derivative (**G1-8T-16H**), due to the easily accessible hydrosilyl units, opens possibilities for the synthesis of functionalized dendritic SQ-derivatives bearing sixteen organic groups around the cage, as well as the formation of a higher generation through the above-described one-pot protocol.

While searching for the most effective purification methodology enabling efficient product isolation, two methods were developed (Fig. 3 and 4) depending on the type of the SQ core. Method 1 involves the use of MeCN, a good precipitating solvent for silesquioxanes. During the isolation of respective SQ derivatives, some crystal material of the following systems were obtained: **G0-4D-4H** and **G1-2D-4H**, which were amenable to XRD analysis. These two systems were found to be more susceptible to crystallization in MeCN when compared to other compounds. Perspective views of the molecules **G0-4D-4H** and **G1-2D-4H** are shown in Fig. 5a and b. The molecule **G1-2D-4H** is *C_i*-symmetrical, lying across the inversion center in the space group *Pbca*. As observed in similar structures, the geometry around Si atom is quite stable, as shown by the mean values and their esd's (Table 2). On the other hand, the range of Si–O–Si angles is quite extensive. In principle, the overall geometries and shapes of both open and closed structures are similar to those shown by us earlier.^{56,57}

In the elaboration of the synthetic protocol for the DDSQ-based dendrimers based on Red-Al[®] instead of LiAlH₄, some tests were performed to obtain mono-T₈ systems with Ph inert groups, which exhibited some failures in the formation. It was

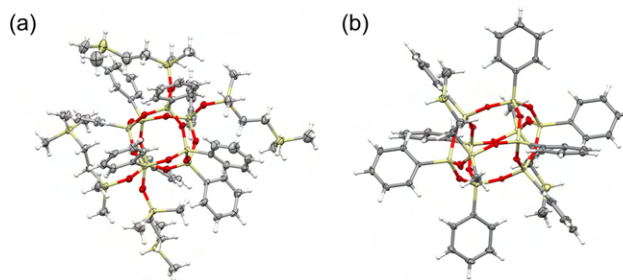


Fig. 5 Perspective view of: (a) the complex **G0-4D-4H**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level; only the molecule of larger occupancy is shown. Hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii; (b) one of the symmetry-independent molecules of complex **G1-2D-4H**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level; hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii. The unlabeled part is related to the labelled one by symmetry operation $-x, -y, 2 - z$.

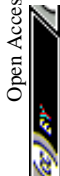
Table 2 Relevant geometrical parameters (Å, °) with s.u.'s in parentheses (in the case of **G1-2D-4H** there is only one independent example of C–Si–C angle)

	G0-4D-4H	G1-2D-4H
⟨Si–O⟩	1.620(12)	1.615(9)
⟨Si–C⟩	1.858(23)	1.845(8)
⟨Si–O–Si⟩	147(7)	155(7)
Max (Si–O–Si)	162.2(2)	162.8(2)
Min (Si–O–Si)	138.5(2)	141.7(2)
⟨O–Si–O⟩	109.3(12)	109.2(14)
⟨O–Si–C⟩	109.2(18)	109.4(14)
⟨C–Si–C⟩	111(3)	114.9(4)

decided to verify the methods using LiAlH₄ and Red-Al[®] for these derivatives. In the beginning, a similar procedure to gain **G0-1Ph-1H** was conducted using LiAlH₄ by analogy to the **G0-1iBu-1H** system. Unfortunately, similar lack of Si–H bond was observed on ¹H NMR spectra. Analogous reduction protocol based on Red-Al[®] was applied and the desired products (**G0-1Ph-1H** and **G1-1Ph-2H**) were obtained with good yields. Both methods were validated to obtain **G1-1Ph-2H**. Interestingly, for this system, the use of LiAlH₄ and Red-Al[®] made it possible to obtain a product with a yield of 45% and 60%, respectively, showing improvement for Red-Al[®]. The **G1-1Ph-2H** is again a good example of the fact that silesquioxanes, due to their differences in architectures and presence of diverse inert groups should be approached individually. This concerns the synthetic protocol conditions for their formation as well as their isolation and purification.^{35,58}

The reactivity of Si–H modified SQ-based dendrimers

Silsesquioxane dendrimers of G0 and G1 generation possessing Si–H bond can be modified to increase their generation by a sequence of hydrosilylation and reduction as well as hydrosilylation reaction with functional alkenes.^{49,59} To verify the reactivity of the Si–H bond of selected compounds, the **G1-4D-8H** was reacted with allyl glycidyl ether *via* hydrosilylation reaction with elaborated reaction conditions, *i.e.* the following



stoichiometry: **[G1-4D-8H]**: [allyl glycidyl ether]: $([\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]) = 1:9:8 \times 10^{-4}$, in 24 h and at 95 °C. The FT-IR performed for the reaction mixture enabled complete confirmation of **G1-4D-8H**, the disappearance of bands derived from Si-H bond stretching vibrations in the range of $\bar{\nu} = 2124$ and 900 cm^{-1} .^{49,57} This was also validated by the results in ^1H NMR spectra and the lack of resonance lines attributed to the proton of Si-H moiety. Interestingly, the ^1H NMR analysis revealed the increase in integration of protons derived from the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bridge present in the structure from 16 to 32. This may indicate that the Si- CH_2-CH_2- resonance generated in this process has a similar chemical environment to the pre-existing $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bridge in the structure, leading to overlap in the resonances and requiring integration for accurate identification. This process was selective towards the exclusive formation of β -addition product. Additionally, ^{29}Si NMR analysis displayed the shift of signal at -29.37 ppm originating from the silicon in $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ moiety to 5.48 ppm which is a confirmation of $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2$ group formation. The verification of catalytic reactivity of Si-H groups was performed for the DDSQ-based dendrimers with allyl glycidyl ether. The analogous reactions were applied to T_8 -based dendrimer with symmetrically octasubstituted T_8 core: **G1-8T-16H**, allyl glycidyl ether and 1-octene resulting in the formation of **G1-16T-16epoxy** and **G1-16T-16octyl**, respectively. However, in this case, the process turned out to be less selective as up to 13% α -addition products were detected. Nevertheless, the exemplary experiments confirmed that the incorporated Si-H units were susceptible to further functionalization *via* hydrosilylation reaction. Therefore, the scope of the functional alkenes can be easily extended thanks to a wide gamut of commercially available chemicals and known, highly tolerant catalytic systems. The epoxy-modified SQ-based dendrimers, due to the presence of oxirane rings are susceptible to further modifications, *e.g.* ring opening.⁶⁰ It is a procedure leading to the formation of modifiers applied in epoxy resin or nanocomposites.⁶⁰⁻⁶²

The second generation of carbosilane dendrimers with silsesquioxane cores

The essence of dendritic systems is the possibility to create compounds with the highest generation. Consequently, the next step of our research were attempts at obtaining the G2 generation of the studied systems. Isobutyl derivative (**G1-1iBu-2H**) was used as a model reagent. The same hydrosilylation/reduction sequence protocol was applied with LiAlH_4 as a reducing reagent to the synthesized G1 dendritic system. Hydrosilylation conditions: **[G1-1iBu-2H]**: $[\text{Cl}_2\text{MeSiVi}]$: $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3] = 1:4:4 \times 10^{-4}$; reduction conditions: LiAlH_4 1.2 equiv. per one $-\text{Si}-\text{Cl}$ group. The ^1H NMR analysis of the reaction mixture revealed the presence of two multiplets deriving from Si-H bond in a range of 3.70–3.80 ppm (**G2-1iBu-4H**). These resonance lines were slightly low-field-shifted when compared to the placement of protons of Si-H in **G1-1iBu-2H** (3.69–3.73 ppm). Moreover, the ^{29}Si NMR analysis of **G2-1iBu-4H** displayed the presence of three peaks at *ca.* -2.60 , -3.30 and -4.30 ppm, deriving from

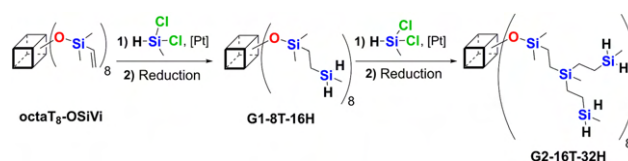


Scheme 4 Three different possibilities of substitution in the **G2-1iBu-4H** system.

the created $-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{C}-$ moiety. Additionally, there were four peaks derived from Si-H groups, *i.e.* at -29.19 , -29.27 , -29.63 and -29.66 ppm. These results may suggest that a mixture of β - and α -addition products was obtained. These are isomers of statistical substitution and three possible products may be obtained, because of different addition of each Si-H double bond of olefin. The ^{13}C NMR supported by the DEPT-135 NMR technique enabled analysis of the reaction mixture and selection and assignment of peaks to respective β - and α -addition products, as there are three possible placement of substituents (Scheme 4, Fig. S11 and S13 in ESI[†]).

Although the product of double β -addition is the preferred substitution position in the synthesis of dendrimers during the hydrosilylation reaction, all of the products in this mixture have the G2 generation. For the β , β -product, a longer flexible, ethylene bridge reduces steric hindrance in subsequent generations. On the other hand, for the α , β - or α , α - systems, the reactive groups are available for further modification, though the steric hindrance may be an obstacle to further modification which may not proceed easily. Moreover, the same result was obtained when **G1-8T-16H** was used as a starting material in the synthesis of the SQ-based second dendrimer generation (**G2-16T-32H**) which was depicted in Scheme 5. This in turn confirms the previously emphasized conclusion describing the crucial role of the Si-H and Si-Vi location in reagents on the reaction regioselectivity. Nevertheless, the presence of α -regioisomers does not exclude their susceptibility to further functionalization through catalytic reactions.^{47,63,64}

The GPC analysis may enable the determination of the dispersity of dendritic systems. The obtained chromatograms confirmed the monodispersity of all the obtained systems. It should be also emphasized that no increase in the value of the polydispersity index (PDI) was observed in any of the example. Its value is in the range of 1.08–1.24, which proves the high selectivity of the process without the formation of any duplex systems (see ESI[†]). Such relationships were observed for silsesquioxane-based dendritic systems.⁶⁵⁻⁶⁸



Scheme 5 Synthetic path to obtain **G2-16T-32H**.



Conclusions

To conclude, an effective one-pot synthesis of dendrimers with a different type of silsesquioxane core, from mono-T₈, octa-T₈ SQ to di- and tetrafunctional DDSQ, was presented. The synthetic protocol was based on the reaction sequence, *i.e.* hydrosilylation followed by the reduction. To obtain the β-product, the placement of Si-H and Si-Vi reactive groups was verified in regards to respective products. Within the scope of our studies, two reducing agents were tested: LiAlH₄ and Red-Al[®]. The systems with a mono-functional SQ core, LiAlH₄ revealed to be good reducing agents, however, for dendrimers with a DDSQ and octa-T₈ core, the Red-Al[®] was preferable. These studies are another example³⁵ that macromolecular systems, despite similar structures, should be approached individually, which was also observed when purifying the obtained compounds. In addition, the structures of the compounds **G0-4D-4H** and **G1-2D-4H** were confirmed by XRD analysis. Hydrogen derivatives of the G0 and G1 generations are characterized by the presence of a reactive Si-H bond, which was confirmed in the hydrosilylation reaction with 1-octene and allyl glycidyl ether. Additionally, reactive G1 generation systems were developed to obtain higher generation dendrimers. Despite the non-selectivity of the hydrosilylation, reactive G2 generation dendritic systems with mixed α and β substitution were obtained. All synthesized compounds can be modified in catalytic processes, such as hydrosilylation.

Author contributions

B.D. and R.J. conceived the experiment and designed the study; A.M., R.J., J.D. participated in the planning of the study; M.D. performed GPC analysis; M.K. carried out the X-ray analysis and description; all authors discussed the results and contributed to the interpretation of data. B.D., A.M., and R.J. co-wrote the manuscript. All authors read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The work was supported by the National Science Centre (Poland) Project: OPUS UMO 2016/23/B/ST5/00201, Sonatina UMO-2019/32/C/ST4/00178 and NCBR POWR.03.05.00-00-Z303/17. The authors are grateful to Mr Jan Jarożek for the project of the graphical abstract.

References

- M. A. Mintzer and M. W. Grinstaff, Biomedical applications of dendrimers: A tutorial, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 173–190.
- E. Abbasi, S. F. Aval, A. Akbarzadeh, M. Milani, H. T. Nasrabadi, S. W. Joo, Y. Hanifehpour, K. Nejati-Koshki and R. Pashaei-Asl, Dendrimers: Synthesis, applications, and properties, *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, **9**, 1–10.
- C. Kim and J. H. Hong, Carbosilane and carbosiloxane dendrimers, *Molecules*, 2009, **14**, 3719–3730.
- A. M. Caminade, Inorganic dendrimers: Recent advances for catalysis, nanomaterials, and nanomedicine, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5174–5186.
- A. W. Van Der Made and P. W. N. M. Van Leeuwen, Silane dendrimers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1400–1401.
- L. Zhou and J. Roovers, Novel Carbosilane Dendritic Macromolecules, *Macromolecules*, 1993, **26**, 963–968.
- E. A. Rebrov, G. M. Ignat'eva, A. I. Lysachkov, N. V. Demchenko and A. M. Muzafarov, Divergent synthesis of segmented carbosilane dendrimers, *Polym. Sci., Ser. A*, 2007, **49**, 483–495.
- J. Losada, P. García-Armada, V. Robles, Á. M. Martínez, C. M. Casado and B. Alonso, Carbosilane based dendritic cores functionalized with interacting ferrocenyl units: Synthesis and electrocatalytic properties, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2187–2195.
- A. I. Ryzhkov, F. V. Drozdov, G. V. Cherkaev and A. M. Muzafarov, Synthesis of Carbosilane and Carbosilane-Siloxane Dendrons Based on Limonene, *Polymers*, 2022, **14**, 3279.
- D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Rheingold and R. L. Ostrander, Synthesis of an Organosilicon Dendrimer Containing 324 Si-H Bonds, *Organometallics*, 1994, **13**, 2682–2690.
- V. G. Vasil'ev, E. Y. Kramarenko, E. A. Tatarinova, S. A. Milenin, A. A. Kalinina, V. S. Papkov and A. M. Muzafarov, An unprecedented jump in the viscosity of high-generation carbosilane dendrimer melts, *Polymer*, 2018, **146**, 1–5.
- S. A. Milenin, E. V. Selezneva, P. A. Tikhonov, V. G. Vasil, A. I. Buzin, N. K. Balabaev, A. O. Kurbatov, M. V. Petoukhov, E. V. Shtykova, L. A. Feigin, E. A. Tatarinova, E. Y. Kramarenko, S. N. Chvalun and A. M. Muzafarov, Hybrid Polycarbosilane-Siloxane Dendrimers : Synthesis and Properties, *Polymers*, 2021, **13**, 606.
- C. Kim, S. Son and B. Kim, Dendritic carbosilanes containing hydroxy groups on the periphery, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **588**, 1–8.
- J. W. Kriesel, S. König, M. A. Freitas, A. G. Marshall, J. A. Leary and T. D. Tilley, Synthesis of highly charged organometallic dendrimers and their characterization by electrospray mass spectrometry and single-crystal X-ray diffraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12207–12215.
- M. Müllerová, S. Šabata, J. Matoušek, M. Kormunda, J. Holubová, R. Bálková, R. Petříčkovič, M. Koštejn,



- J. Kupčík, R. Fajgar and T. Strašák, Organoclay with carbosilane dendrimers containing ammonium or phosphonium groups, *New J. Chem.*, 2017, **42**, 1187–1196.
- 16 T. Strašák, J. Malý, D. Wróbel, M. Malý, R. Herma, J. Čermák, M. Müllerová, L. Č. Štátná and P. Cuřínová, Phosphonium carbosilane dendrimers for biomedical applications-synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 18724–18744.
- 17 I. Relaño-Rodríguez, M. S. Espinar-Buitrago, V. Martín-Cañadilla, R. Gómez-Ramirez, J. L. Jiménez and M. A. Muñoz-Fernández, Nanotechnology against human cytomegalovirus in vitro: polyanionic carbosilane dendrimers as antiviral agents, *J. Nanobiotechnol.*, 2021, **19**, 1–9.
- 18 R. Andrés, E. De Jesús, J. L. G. Fierro and P. Terreros, Bifunctional carbosilane dendrons for the immobilization of zirconocene catalysts on silica, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2203–2211.
- 19 D. Sepúlveda-Crespo, R. Gómez, F. J. De La Mata, J. L. Jiménez and M. A. Muñoz-Fernández, Polyanionic carbosilane dendrimer-conjugated antiviral drugs as efficient microbicides: Recent trends and developments in HIV treatment/therapy, *Nanomedicine*, 2015, **11**, 1481–1498.
- 20 C. Llamazares, N. Sanz Del Olmo, J. Soliveri, F. J. de la Mata, J. L. Copa-Patiño and S. García-Gallego, Insight on the structure-to-activity of carbosilane metallodendrimers in the fight against staphylococcus aureus biofilms, *Antibiotics*, 2021, **10**, 589.
- 21 N. Sanz del Olmo, M. Maroto-Díaz, S. Quintana, R. Gómez, M. Holota, M. Ionov, M. Bryszewska, M. J. Carmena, P. Ortega and F. Javier de la Mata, Heterofunctional ruthenium(II) carbosilane dendrons, a new class of dendritic molecules to fight against prostate cancer, *Eur. J. Med. Chem.*, 2020, **207**, 112695.
- 22 N. Rabiee, S. Ahmadvand, S. Ahmadi, Y. Fatahi, R. Dinarvand, M. Bagherzadeh, M. Rabiee, M. Tahriri, L. Tayebi and M. R. Hamblin, Carbosilane dendrimers: Drug and gene delivery applications, *J. Drug Delivery Sci. Technol.*, 2020, **59**, 101879.
- 23 E. Weisheim, B. Neumann, H. G. Stammler and N. W. Mitzel, Dendrimers with 1, 3, 5-Trisilacyclohexane as Core Unit, *J. Inorg. Gen. Chem.*, 2016, **642**, 329–334.
- 24 Z. Li, J. Hu, L. Yang, X. Zhang, X. Liu, Z. Wang and Y. Li, Integrated POSS-dendrimer nanohybrid materials: Current status and future perspective, *Nanoscale*, 2020, **12**, 11395–11415.
- 25 M. Laird, N. Herrmann, N. Ramsahye, C. Totée, C. Carcel, M. Unno, J. R. Bartlett and M. Wong Chi Man, Large Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cages: The Isolation of Functionalized POSS with an Unprecedented Si₁₈O₂₇ Core, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 3022–3027.
- 26 B. Dudzic and B. Marciniak, Double-decker Silsesquioxanes: Current Chemistry and Applications, *Curr. Org. Chem.*, 2017, **21**, 2794–2813.
- 27 B. Dudzic, P. Žak and B. Marciniak, Synthetic routes to silsesquioxane-based systems as photoactive materials and their precursors, *Polymers*, 2019, **11**, 504–543.
- 28 M. Wang, H. Chi, K. S. Joshy and F. Wang, Progress in the synthesis of bifunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Polymers*, 2019, **11**, 2098–2118.
- 29 K. Matsumoto, K. Nishi, K. Ando and M. Jikei, Synthesis and properties of aromatic polyamide dendrimers with polyhedral oligomeric silsesquioxane cores, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 4758–4765.
- 30 K. Naka and Y. Irie, Synthesis of single component element-block materials based on siloxane-based cage frameworks, *Polym. Int.*, 2017, **66**, 187–194.
- 31 X. Ma, F. Tao, Y. Zhang, T. Li, F. M. Raymo and Y. Cui, Detection of nitroaromatic explosives by a 3D hyperbranched σ - π Conjugated polymer based on a POSS scaffold, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 14343–14354.
- 32 J. Jiang, Y. Wang, L. Jin, C. H. Hsu, S. Zhang, J. Mao, W. Yin, T. Li, B. Ni, Z. Su, J. Huang, C. Wesdemiotis, K. Yue, W. Zhang and S. Z. D. Cheng, Modularly Constructed Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Giant Molecules for Unconventional Nanostructure Fabrication, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 2952–2958.
- 33 L. Song, S. Peng and Y. Shu, Preparation of a novel functionalized POSS nano-particle bearing the perfluoro aryl ether dendron, *Adv. Mater. Res.*, 2011, **148–149**, 1212–1216.
- 34 X. Feng, R. Zhang, Y. Li, Y. L. Hong, D. Guo, K. Lang, K. Y. Wu, M. Huang, J. Mao, C. Wesdemiotis, Y. Nishiyama, W. Zhang, T. Miyoshi, T. Li and S. Z. D. Cheng, Hierarchical Self-Organization of AB_n Dendron-like Molecules into a Supramolecular Lattice Sequence, *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3**, 860–867.
- 35 A. Mrzygłód, M. Kubicki and B. Dudzic, Vinyl- and chloromethyl-substituted mono-T8 and double-decker silsesquioxanes as specific cores to low generation dendritic systems, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 1144–1149.
- 36 Y. Pu, L. Zhang, H. Zheng, B. He and Z. Gu, Synthesis and drug release of star-shaped poly(benzyl L-aspartate)-block-poly(ethylene glycol) copolymers with POSS cores, *Macromol. Biosci.*, 2014, **14**, 289–297.
- 37 L. Ropartz, R. E. Morris, G. P. Schwarz, D. F. Foster and D. J. Cole-Hamilton, Dendrimer-bound tertiary phosphines for alkene hydroformylation, *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, **3**, 714–717.
- 38 I. P. Coupar, P.-A. Jaffres and R. E. Morris, Synthesis and characterisation of silanol-functionalised dendrimers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, **309**, 2183–2187.
- 39 L. Ropartz, R. E. Morris, D. F. Foster and D. J. Cole-Hamilton, Increased selectivity in hydroformylation reactions using dendrimer based catalysts; a positive dendrimer effect, *Chem. Commun.*, 2001, 361–362.
- 40 L. Ropartz, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin and D. J. Cole-Hamilton, Hydrocarbonylation reactions using alkylphosphine-containing dendrimers based on a polyhedral oligosilsesquioxane core, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1997–2008.
- 41 N. R. Vautravers and D. J. Cole-Hamilton, Diphenylphosphine containing macromolecules in the methoxycarbonylation of ethene: The effect of macromol-



- ecular architecture on the selectivity of the reaction, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2009, 2130–2134.
- 42 J. Losada, M. P. G. Armada, I. Cuadrado, B. Alonso, B. González, C. M. Casado and J. Zhang, Ferrocenyl and permethylferrocenyl cyclic and polyhedral siloxane polymers as mediators in amperometric biosensors, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 2799–2807.
- 43 M. Herrero, B. Alonso, J. Losada, P. García-Armada and C. M. Casado, Ferrocenyl dendrimers based on octasilsesquioxane cores, *Organometallics*, 2012, **31**, 6344–6350.
- 44 L. Fernández, M. Herrero, B. Alonso, C. M. Casado and M. P. G. Armada, Three-dimensional electrocatalytic surface based on an octasilsesquioxane dendrimer for sensing applications, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, **839**, 16–24.
- 45 D. Troegel and J. Stohrer, 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.
- 46 T. K. Meister, K. Riener, P. Gigler, J. Stohrer, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, Catalysis Revisited—Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1274–1284.
- 47 B. Marciniak, C. Pietraszuk, P. Pawluć and H. Maciejewski, Inorganometallics (Transition Metal–Metalloid Complexes) and Catalysis, *Chem. Rev.*, 2022, **122**(3), 3996–4090.
- 48 D. Brząkalski, M. Walczak, J. Duszczak, B. Dudziec and B. Marciniak, Chlorine-Free Catalytic Formation of Silsesquioxanes with Si-OH and Si-OR Functional Groups, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 4905–4910.
- 49 J. Duszczak, K. Mituła, R. Januszewski, P. Żak, B. Dudziec and B. Marciniak, Highly Efficient Route for the Synthesis of a Novel Generation of Tetraorganofunctional Double-decker Type of Silsesquioxanes, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 1086–1091.
- 50 M. Morán, C. M. Casado, I. Cuadrado and J. Losada, Ferrocenyl Substituted Octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: A New Class of Supramolecular Organometallic Compounds. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry, *Organometallics*, 1993, **12**, 4327–4333.
- 51 J. Duszczak, A. Mrzygłód, K. Mituła, M. Dutkiewicz, R. Januszewski, M. Rzonsowska, B. Dudziec, M. Nowicki and M. Kubicki, Distinct insight into the use of difunctional double-decker silsesquioxanes as building blocks for alternating A-B type macromolecular frameworks, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**, 888–899.
- 52 K. Mituła, M. Dutkiewicz, B. Dudziec, B. Marciniak and K. Czaja, A library of monoalkenylsilsesquioxanes as potential comonomers for synthesis of hybrid materials, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2018, **132**, 1545–1555.
- 53 Y. Morimoto, K. Watanabe, N. Ootake, J. Inagaki, K. Yoshida and K. Ohguma, *Silsesquioxane Derivative And Production Process For The Same*, US 7449539B2, 2008.
- 54 K. Yoshida, Y. Morimoto, K. Watanabe and N. Ootake, *Silsesquioxane Derivative And Process For Producing The Same*, US 7319129B2, 2008.
- 55 R. Januszewski, M. Dutkiewicz and I. Kownacki, An efficient methodology for the synthesis of unique functional polyolefins, *Mater. Des.*, 2021, **206**, 109801.
- 56 K. Mituła, J. Duszczak, D. Brząkalski, B. Dudziec, M. Kubicki and B. Marciniak, Tetra-functional double-decker silsesquioxanes as anchors for reactive functional groups and potential synthons for hybrid materials, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10370–10373.
- 57 M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec and B. Marciniak, Unusual: Cis and trans architecture of dihydrofunctional double-decker shaped silsesquioxane and synthesis of its ethyl bridged π -conjugated arene derivatives, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 3290–3296.
- 58 M. Rzonsowska, K. Mituła, J. Duszczak, M. Kasperkowiak, R. Januszewski, A. Grześkiewicz, M. Kubicki, D. Głowacka and B. Dudziec, Unexpected and frustrating rearrangements of double-decker silsesquioxanes, *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9**, 379–390.
- 59 A. Sellinger and R. M. Laine, Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. 3. Photocurable, Liquid Epoxides as Inorganic/Organic Hybrid Precursors, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1592–1593.
- 60 M. Dutkiewicz, H. Maciejewski and B. Marciniak, Synthesis of azido-, hydroxy- and nitro-, hydroxy-functionalized spherosilicates via oxirane ring-opening reactions, *Synthesis*, 2012, **44**, 881–884.
- 61 M. Szolyga, M. Dutkiewicz, M. Nowicki, K. Sałasińska, M. Celiński and B. Marciniak, Phosphorus-containing silsesquioxane derivatives as additive or reactive components of epoxy resins, *Materials*, 2020, **13**, 1–23.
- 62 D. Czarnecka-Komorowska, T. Sterzynski and M. Dutkiewicz, Polyoxymethylene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites: Processing, Crystallization, Morphology and Thermo-Mechanical Behavior, *Int. Polym. Process.*, 2016, **31**, 598–606.
- 63 M. Zaranek and P. Pawluć, Markovnikov Hydrosilylation of Alkenes : How an Oddity Becomes the Goal, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 8965–9876.
- 64 B. Cheng, P. Lu, H. Zhang, X. Cheng and Z. Lu, Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 9439–9442.
- 65 K. Wada, N. Watanabe, K. Yamada, T. Kondo and T. A. Mitsudo, Synthesis of novel starburst and dendritic polyhedral oligosilsesquioxanes, *Chem. Commun.*, 2005, 95–97.
- 66 S. Yuasa, H. Imoto and K. Naka, Synthesis and properties of hyperbranched polymers by polymerization of an AB₃-type incompletely condensed cage silsesquioxane (IC-POSS) monomer, *Polym. J.*, 2018, **50**, 879–887.
- 67 I. M. Saez and J. W. Goodby, Supermolecular liquid crystal dendrimers based on the octasilsesquioxane core, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**, 1101–1105.
- 68 Y. Irie and K. Naka, Single component transparent free-standing films based on polyhedral octasilicate-core dendrimers bearing carbazole terminal groups and their emission properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2015, **54**, 628–633.



Supporting Information for

Tricky but repeatable synthetic approach to branched, multifunctional silsesquioxane dendrimer derivatives

Aleksandra Mrzygłód,^{a,b} Rafał Januszewski,^{a,b} Julia Duszczyk,^{a,b}
Michał Dutkiweicz,^c Maciej Kubicki,^a Beata Dudziec^{*a,b}

^a*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznan, Poland. E-mail: beata.dudziec@gmail.com*

^b*Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznan, Poland*

^c*Adam Mickiewicz University Foundation, Poznan Science and Technology Park, Rubież 46, 61-612 Poznan, Poland*

Table of contents:

1.	General Considerations.....	S -2-
2.	Measurements	S -2-
3.	Synthetic procedures	S -4-
4.	Table of isolated compounds.....	S -7-
5.	Characterization data of the obtained products (¹ H, ¹³ C, ²⁹ Si NMR spectra and IR spectroscopy)	S -11-
6.	Additional information and NMR spectra.....	S -44-
7.	References.....	S -54-

1. General Considerations

The chemicals were purchased from the following sources: Sigma-Aldrich for toluene, tetrahydrofuran (THF), *n*-hexane, acetonitrile, methanol, dichloromethane, chloroform, chloroform-*d*, sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminum hydride solution, dichloromethylsilane, dichloromethylvinylsilane, allyl glycidyl ether, 1-octene, Karstedt's catalyst – 2% xylene solution; TCI for chlorodimethylsilane; ABCR for trichlorosilane and lithium aluminium hydride; UNISIL for octavinylspherosilicate; Fluka Honeywell for celite. Following silsesquioxanes: iBuT₈-OSiVi, iBuT₈-OSiH, iBuT₈-Vi, PhT₈-Vi, DDSQ-2SiVi, DDSQ-4OSiVi, were prepared according to the literature procedure.¹⁻⁴ All solvents were dried over CaH₂ prior to use and stored under argon over 4Å molecular sieves. All liquid substrates were also dried and degassed by bulb-to-bulb distillation. All syntheses were conducted under an argon atmosphere using standard Schlenk-line and vacuum techniques.

2. Measurements

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

¹H, ¹³C, DEPT-135 and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) were performed on Bruker Ultra Shield 600, 400 and 300 spectrometers using CDCl₃ as a solvent. Chemical shifts are reported in ppm with reference to the residual solvent (CHCl₃) peaks for ¹H and ¹³C and to TMS for ²⁹Si NMR.

FT-IR spectroscopy

Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Nicolet iS5 (Thermo Scientific) spectrophotometer equipped with a diamond ATR unit. In all cases, 16 scans at a resolution of 2 cm⁻¹ were collected, to record the spectra in a range of 4000-650 cm⁻¹.

Real-time FT-IR spectroscopy

In-situ FT-IR measurements were performed on a Mettler Toledo ReactIR 15 equipped with a DS 6.3 mm AgX DiComp Fiber Probe with a diamond sensor, and a Hg-Cd telluride detector. For all the spectra 256 scans were recorded with the resolution of 1 cm⁻¹ in 1 min intervals.⁵

Gel permeation chromatography (GPC)

Gel permeation chromatography analyses were performed using a Waters Alliance 2695 system equipped with a Waters 2412 RI detector and a set of three serially connected 7.8x300 mm columns (Water Styragel HR1, HR2 and HR4). THF was used as a mobile phase in a flow rate of 0.60 mL/min; the column oven temperature was 35°C and detector temperature 40°C. Molecular weight (M_n, M_w) and polydispersity index (PDI) values were calculated based on calibration curve using polystyrene standards (Shodex) in a range from 1.31 x 10³ to 3.64 x 10⁶ Da.

Elemental analyses (EA)

Elemental analyses (EA) were performed using a Vario EL III instrument (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

X-ray crystallography

Diffraction data were collected by the ω -scan technique, for **G0-4D-4H** at 120(1) K, on a Rigaku SuperNova four-circle diffractometer with Atlas CCD detector, equipped with mirror-monochromatized CuK _{α} radiation source ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), and for **G1-2D-4H** at 100(1) K, on Rigaku XCalibur four-circle diffractometer with Eos CCD detector, equipped with graphite-monochromatized MoK _{α} radiation source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects.⁶ The structures were solved with SHELXT⁷ and refined with the full-matrix least-squares procedure on F² by SHELXL-2013.⁸ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen

atoms were placed in idealized positions and refined as ‘riding model’ with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl groups) times U_{eq} of appropriate carrier atoms. In the structure **G0-4D-4H** one of the -O-SiMe₂-CH₂-CH₂-SiHMe₂ groups is disordered over two alternative positions, the site occupation factors refined at 0.75(9)/0.25(9). Weak restraints have been applied to both positional and thermal parameters. The relevant crystallographic data together with the details of structure refinement are listed in **Table S1**.

Crystallographic data for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, Nos. CCDC-2184824 (**G0-4D-4H**), CCDC-2184825 (**G1-2D-4H**). Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, or www.ccdc.cam.ac.uk.

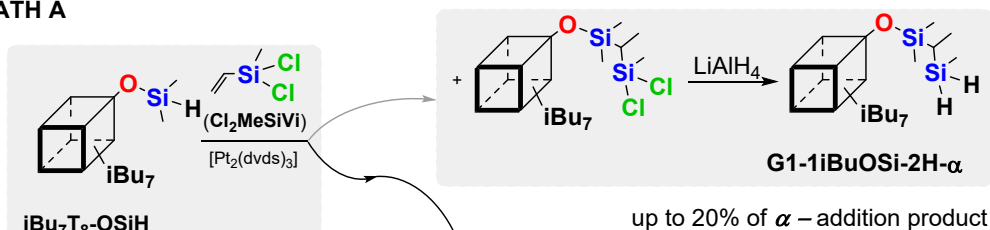
Table S1. Crystal data, data collection and structure refinement

Compound	G0-4D-4H	G1-2D-4H
Formula	C ₇₂ H ₁₀₈ O ₁₄ Si ₁₆	C ₅₆ H ₆₄ O ₁₄ Si ₁₂
Formula weight	1647.02	1298.15
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group	P-1	Pbca
a (Å)	14.3705(4)	10.1660(3)
b (Å)	14.5795(4)	26.3663(7)
c (Å)	24.7232(5)	24.1387(7)
α (°)	91.0701(18)	90
β (°)	94.006(2)	90
γ (°)	119.020(3)	90
V(Å ³)	4510.3(2)	6470.1(3)
Z	2	4
D _x (g cm ⁻³)	1.213	1.333
F(000)	1752	2720
μ(mm ⁻¹)	2.586	0.300
Reflections:		
collected	40198	16025
unique (R _{int})	16071 (0.0651)	6519 (0.0298)
with I>2σ(I)	14238	5289
R(F) [I>2σ(I)]	0.0915	0.0949
wR(F ²) [I>2σ(I)]	0.2053	0.2372
R(F) [all data]	0.0983	0.1125
wR(F ²) [all data]	0.2088	0.2470
Goodness of fit	1.056	1.040
max/min Δρ (e·Å ⁻³)	1.97/-1.00	1.03/-0.67
CCDC number	2184824	2184825

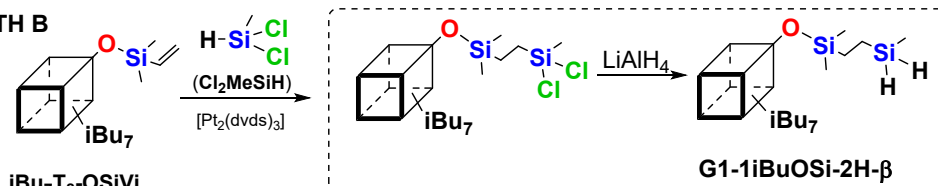
3. Synthetic procedures

The verification of the location of the Si-H bond in the appropriate substrate

PATH A



PATH B



To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **iBu₇T₈-OSiH** (**METHOD A**)/ **iBu₇T₈-OSiVi** (**METHOD B**) (0.100 g, 0.12 mmol/ 0.102 g, 0.11 mmol), anhydrous toluene (3 mL) and dichlorovinylmethylsilane (**Cl₂MeSiVi**: 0.033 mL, 0.22 mmol) (**METHOD A**)/ dichloromethylsilane (**Cl₂MeSiH**: 0.023 mL, 0.22 mmol) (**METHOD B**) were placed in an argon atmosphere. The reaction was heated to 40°C and [Pt₂(dvds)₃] (0.13 μ L, 1.12×10^{-5} mmol / 0.12 μ L, 1.11×10^{-5} mmol) was added. The reaction mixture was kept at 95°C for 24 hours. After cooling it to room temperature, the excess of silane and solvent was evaporated under a vacuum for 5 hours. After that, the compound was dissolved in anhydrous THF (2 mL) and lithium aluminium hydride (0.010 g, 0.27 mmol/0.010 g, 0.26 mmol) was added to the reaction mixture. The reaction was carried out at room temperature for 24 hours. Then, the solvent was evaporated under reduced pressure. *N*-hexane was added to the crude product and the mixture was filtered by a syringe filter (0.2 μ m) and washed with *n*-hexane (5 mL). The solvent was evaporated under a vacuum and isolated as a white solid.

Selectivity of **G1-1iBuOSi-2H- β** : **G1-1iBuOSi-2H- α** products for **PATH A** was 80 : 20 and for **PATH B** was 100 : 0.

General procedure for the one-pot synthesis of dendritic systems with mono-T₈ and double-decker silsesquioxane core through hydrosilylation followed by reduction reaction:

- **LiAlH₄ as a reduction agent**

The synthetic procedure was described for **G0-1iBu-1H** as an example. To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **iBu₇T₈-Vi** (0.106 g, 0.13 mmol), anhydrous toluene (3 mL) and chlorodimethylsilane (0.03 mL, 0.25 mmol) were placed in an argon atmosphere. The reaction was heated to 40°C and [Pt₂(dvds)₃] (0.14 μ L, 1.25×10^{-5} mmol) was added. The reaction mixture was kept at 95°C for 24 hours. After cooling it to room temperature, the excess of silane and solvent was evaporated under a vacuum for 5 hours. After that, the compound was dissolved in anhydrous THF (2 mL) and lithium aluminium hydride (0.006 g, 0.15 mmol) was added to the reaction mixture. The reaction was carried out at room temperature for 24 hours. Then, the solvent was evaporated under reduced pressure. *N*-hexane was added to the crude product and the mixture was filtered by a syringe filter (0.2 μ m) and washed with *n*-hexane (5 mL). The solvent was evaporated under a vacuum and isolated as a white solid, in a total yield of 90%.

- **Red-Al[®] as a reduction agent**

The procedure for the synthesis of **G0-2D-2H** is described as an example. To a two-neck round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **DDSQ-2SiVi** (0.200 g, 0.17 mmol) was placed in argon atmosphere along with anhydrous toluene (6.0 mL), and 4 equivalent of silane-chlorodimethylsilane (0.071 mL, 0.66 mmol) and 10^{-4} equiv. of $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (0.38 μL 3.32×10^{-5} mmol). The reaction mixture was kept at 95°C for 24 hours. After cooling it to room temperature, the excess of silane and solvent was evaporated under a vacuum for 8 hours. After that anhydrous toluene (8.0 mL), sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminium hydride solution (0.65 g, 3.20 mmol) (Red-Al[®]) were added. The reaction mixture was kept at room temperature for 20 hours.

Isolation:

- **Method I:** The post-reaction mixture was evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in DCM and precipitated in MeCN. After decantation, the remains of MeCN were evaporated. The crude, white powder was washed with DCM several times (3 x 10 mL) and the decant was evaporated under a vacuum and isolated as a white solid, in a total yield of 64%.
- **Method II:** The reaction mixture was added dropwise to the mixture of 10% acetic acid water solution (10 mL) and toluene (5 mL). The white solid was precipitated. After the agitation was turned off, the phases separated. The water layer was extracted by toluene (10 mL). The organic layer was combined and toluene was evaporated under a vacuum. The white solid was isolated in a total yield of 90%.

General procedure for the one-pot synthesis of G1 dendritic systems with octa-T₈ silsesquioxane core through hydrosilylation followed by reduction reaction:

Procedure for the one-pot synthesis of G1-8T-24H:

The reaction was carried out in an oven-dried Schlenk-type reactor under an argon atmosphere. Octavinyl spherosilicate (**octaT₈-OSiVi**) (1.00 g, 0.82 mmol) was placed along with anhydrous toluene (10.0 mL) and trichlorosilane (0.73 mL, 7.23 mmol) was added. To the prepared mixture of reagents Karstedt's complex was added (7.5 μL , 10^{-4} mol Pt/ mol SiVi), the reaction vessel was closed and heated at 95°C with stirring. The reaction was monitored with FT-IR and ¹H NMR spectroscopy, by following the band originating from SiVi units (FT-IR 1596 cm⁻¹). After the complete conversion of vinyl units, the reaction was cooled down, and then the toluene and an excess of chlorosilane were evaporated under reduced pressure. The obtained oil was dissolved in 20 mL of anhydrous toluene, and then 4.1 mL of Red-Al[®] sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminium hydride solution was added dropwise and the reaction was stirred for 18 hours at room temperature. The resulting mixture was added to 2-propanol and stirred for 1 hour. After that, the solvents and volatile liquids were evaporated under reduced pressure. The product was extracted from the resulting mixture with *n*-hexane and then filtered through a cellite/silica gel column. Evaporation of *n*-hexane led to the formation of transparent oil in a total yield of 85%. NMR analysis showed the formation of only the β isomer. Caution: before the addition of Red-Al[®], the excess of trichlorosilane must be removed from the vessel. The presence of HSiCl₃ during the addition of Red-Al[®] leads to the formation of pyrophoric SiH₄.

Procedure for the one-pot synthesis of G1-8T-16H:

The reaction was carried out in an oven-dried Schlenk-type reactor under an argon atmosphere. Octavinyl spherosilicate (**octaT₈-OSiVi**) (5.00 g, 4,1 mmol, 32.68 mmol of vinyl groups) was placed along with anhydrous toluene (25 mL) and then 3.85 mL (36.98 mmol) dichloromethylsilane was added. To the prepared mixture of reagents Karstedt's complex was added (37.5 μL , 10^{-4} mol Pt/ mol SiVi), the reaction vessel was closed and heated at 95°C with stirring. The reaction was monitored with FT-IR

and ^1H NMR spectroscopy, by following the band originating from SiVi units (FT-IR 1596 cm^{-1}). After the complete conversion of vinyl units, the reaction was cooled down, and then the toluene and an excess of chlorosilane were evaporated under reduced pressure. The resulting oil was dissolved in 25 mL of anhydrous toluene and then 13.2 mL Red-Al[®] sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminium hydride solution was added dropwise. Then the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After that, the mixture was added to 2-propanol and stirred for one hour. Then the solvents and the volatiles were removed under reduced pressure. The product was extracted from the resulting mixture with *n*-hexane and then filtered through a cellite/silica gel column. Evaporation of *n*-hexane led to the formation of transparent oil in a total yield of 85%. NMR analysis showed the formation of only the β isomer.

General procedure for the one-pot synthesis of G2 dendritic systems with octa-T₈ silsesquioxane core through hydrosilylation followed by reduction reaction:

To a mixture prepared from 2 g of **G1-8T-16H** (1.253 mmol, 20.06 mmol SiH) and 15 mL of anhydrous toluene, dichloromethylvinylsilane was added (3.18 g/2.95 mL, 22.56 mmol). To a resulting mixture, Karstedt's catalyst was added (2×10^{-4} mol Pt/SiH) and the reaction vessel was closed and heated to 100°C. The reaction was monitored with infrared spectroscopy. After the complete conversion of H-Si units mixture was cooled down and the solvent and chlorosilane excess were evaporated under reduced pressure. The obtained oil was dissolved in 20 mL of anhydrous THF and then 0.76 g (20 mmol) of LiAlH₄ was added and the reaction was stirred at room temperature overnight. The resulting mixture was filtered through a cannula. The resulting solution was filtrated through cellite/silica gel column and washed with THF, toluene and diethyl ether. Evaporation of the solvent gave 2.68 g (Yield 77%) of very viscous transparent oil.

General procedure for the functionalization of G1-4D-8H through hydrosilylation:

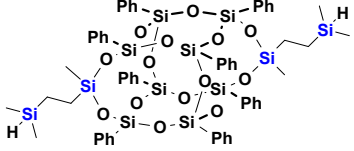
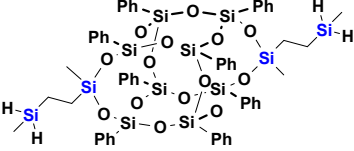
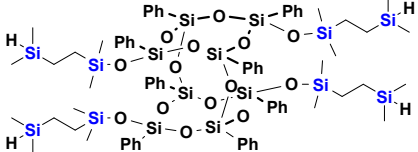
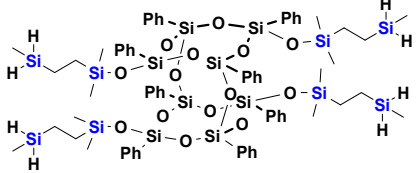
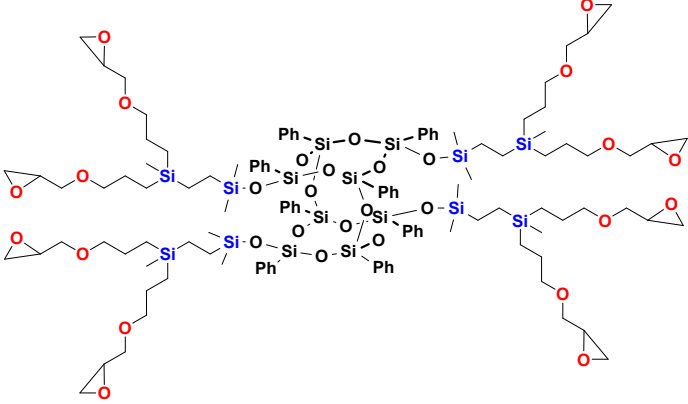
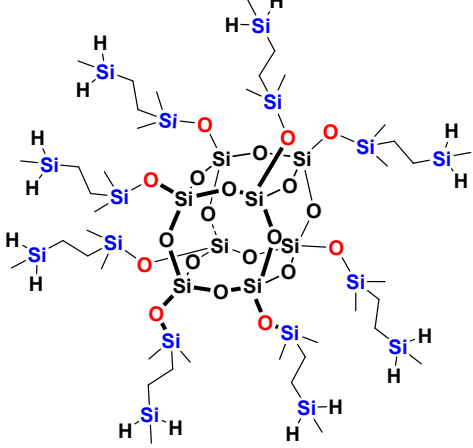
The synthetic protocol is presented for **G1-8D-8epoxy** as an example. To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **G1-4D-8H** (0.108 g, 0.07 mmol), toluene (3 mL) and allyl glycidyl ether (0.07 mL, 0.61 mmol) were placed in an argon atmosphere. The reaction was heated to 40°C and [Pt₂(dvds)₃] (0.62 μL , 2.34×10^{-5} mmol) was added. The reaction mixture was kept at 95°C for 24 hours. After cooling it to room temperature, the reaction mixture was transferred to a flask and toluene and unreacted allyl glycidyl ether were evaporated under reduced pressure. The pure product was obtained in a total yield of 85%.

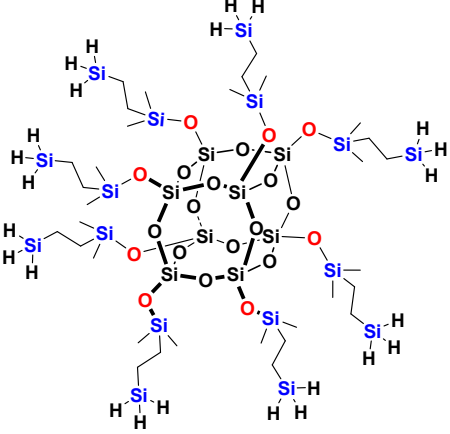
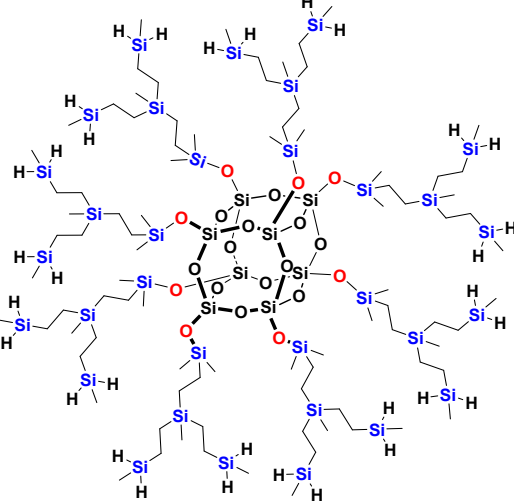
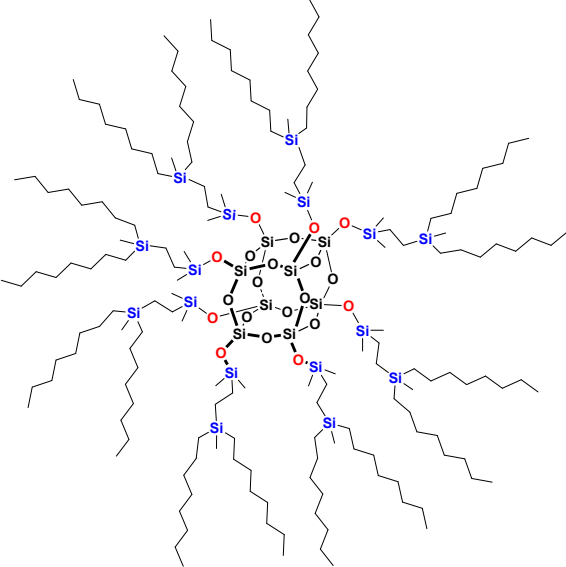
General procedure for the functionalization of G1-16T-16H through hydrosilylation:

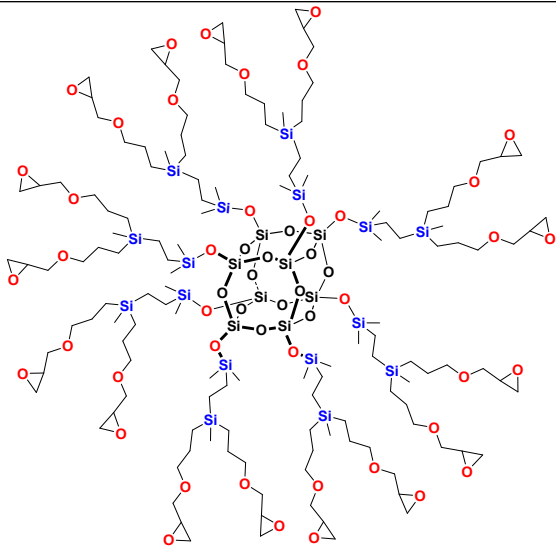
0.5g (0.313mmol, 5.01 mmol SiH) of **G1-8T-16H**, 5.64 mmol of alkene and 2.5 mL of toluene were placed in a 10 mL Schlenk-glass reactor. The prepared mixture was heated to 95°C and Karstedt's complex was added (2×10^{-4} Pt/mol SiH). The reaction was monitored by FT-IR spectroscopy by following the band assigned to SiH units at *ca.* 2124 cm^{-1} . After the disappearance of the H-Si band in the FT-IR spectrum, the mixture was cooled down to room temperature and then filtered through a silica gel/cellite column and washed with toluene. Evaporation of toluene gave viscous oils. Yields: 91% and 88% for 1-octene and allyl-glycidyl ether, respectively.

4. Table of isolated compounds:

Structure	Compound Abbrev.	Isolation Yield[%]	NMR spectra page:
	G1-1iBuOSi-2H-β	89	S-11-
	G0-1iBu-1H	90	S-13-
	G1-1iBu-2H	89	S-15-
 + (α -products)	G2-2iBu-4H	94	S-17-
	G0-1Ph-1H	53	S-20-
	G1-1Ph-2H	72	S-22-

	G0-2D-2H	91	S-24-
	G1-2D-4H	85	S-26-
	G0-4D-4H	94	S-28-
	G1-4D-8H	91	S-30-
	G1-8D-8epoxy	85	S-32-
	G1-8T-16H	85	S-34-

	<p>G1-8T-24H</p>	<p>85</p>	<p>S-36-</p>
	<p>G2-16T-32H</p>	<p>77</p>	<p>S-38-</p>
 <p data-bbox="708 1487 810 1541">+ (α products)</p>	<p>G1-16T-16octyl</p>	<p>91</p>	<p>S-40-</p>



+ (α
products)

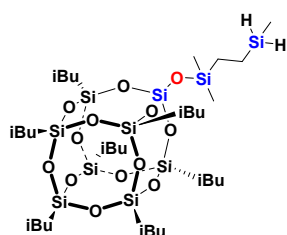
G1-16T-16epoxy

88

S-42-

5. Characterization data of the obtained products (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR spectra and IR spectroscopy)

G1-1iBuOSi-2H- β



White solid. Isolated Yield 89%

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.11 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.12-0.15 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.59-0.62 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_2-CH_2), 0.96 (dd, $J_{\text{H-H}}=6.6, 2.1$ Hz, 42H, $-\text{CH}_3$), 1.80-1.91 (m, 7H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.70-3.74 (m, 2H, Si-H).

^{13}C NMR (75.50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -8.56 (Si- CH_3), -0.73 (Si- CH_3); 2.36 (Si- CH_2 -), 11.79 (Si- CH_2 -), 22.59-22.68 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.01-24.04 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.87 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.44 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$); -29.08 ($-\text{Si}-\text{H}$), -67.07, -67.10, -67.87, -67.90 ($-\text{Si}-\text{iBu}$), -109.64 (SiO_4).

IR (ATR, cm^{-1}): 2952.30, 2924.49, 2905.56, 2868.00 (C-H), 2127.19 (Si-H), 1464.32 (C-H), 1228.77 (Si-C), 1168.48, 1075.60 (Si-O-Si), 901.41 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{78}\text{O}_{13}\text{Si}_{10}$ (%): C, 41.12, H, 8.16; found: C, 41.28; H, 8.19.

GPC: M_w = 1165; M_n = 955; D = 1.22.

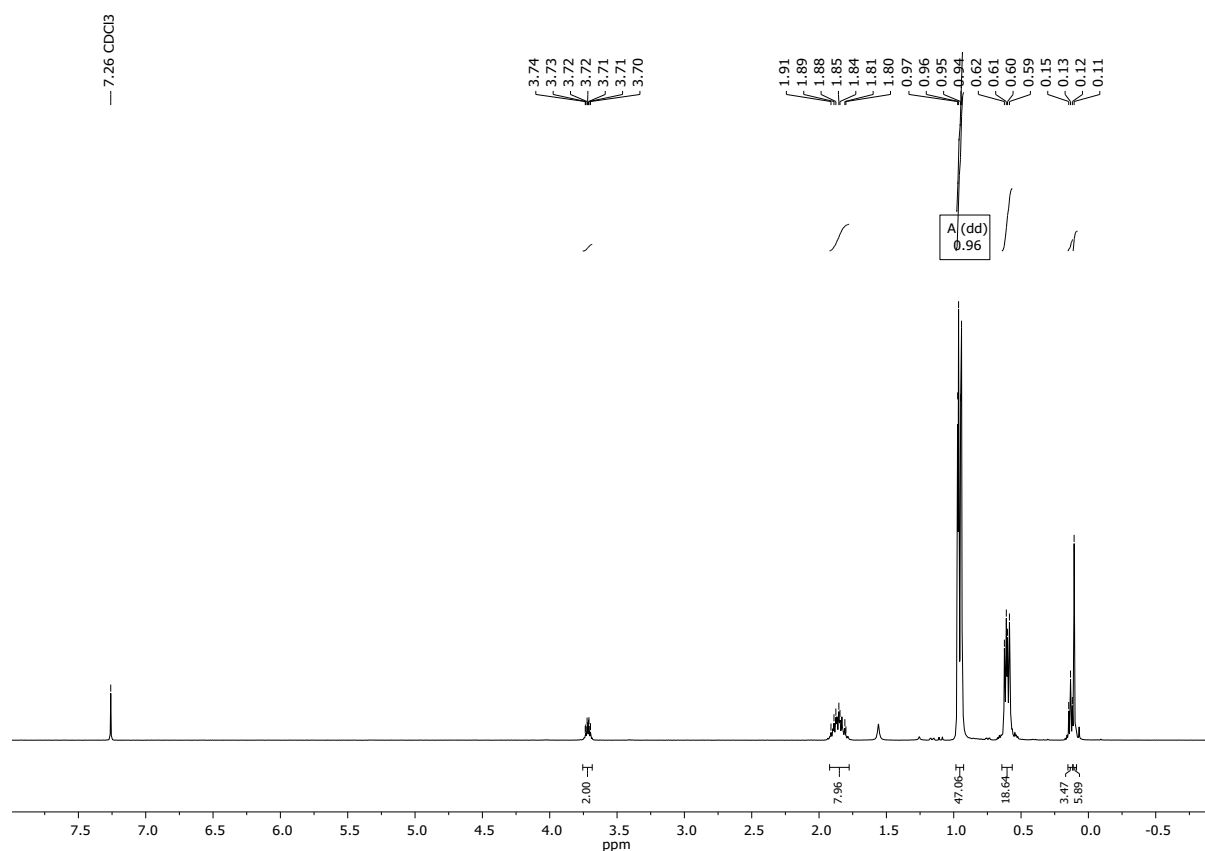


Figure S1 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-1iBuOSi-2H- β .

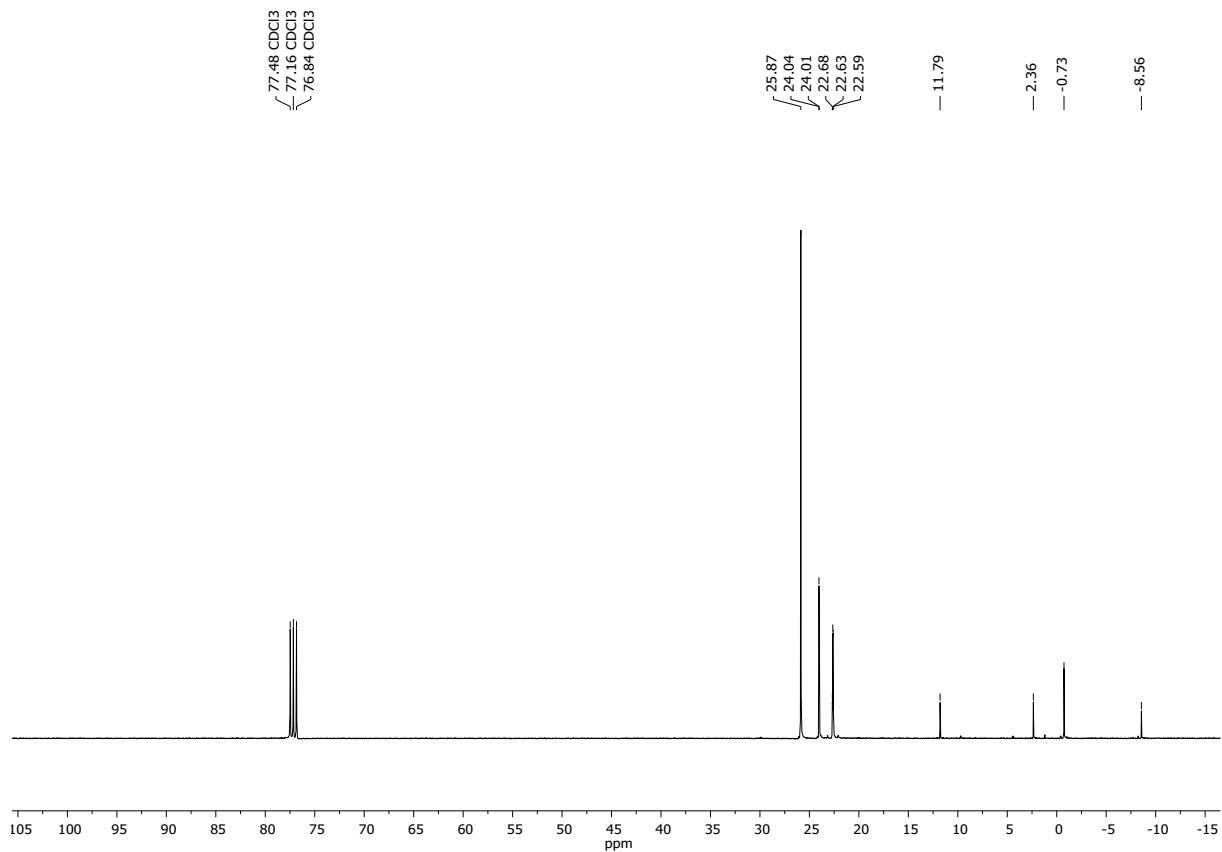


Figure S2 ¹³C NMR (75.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1iBuOSi-2H-β**.

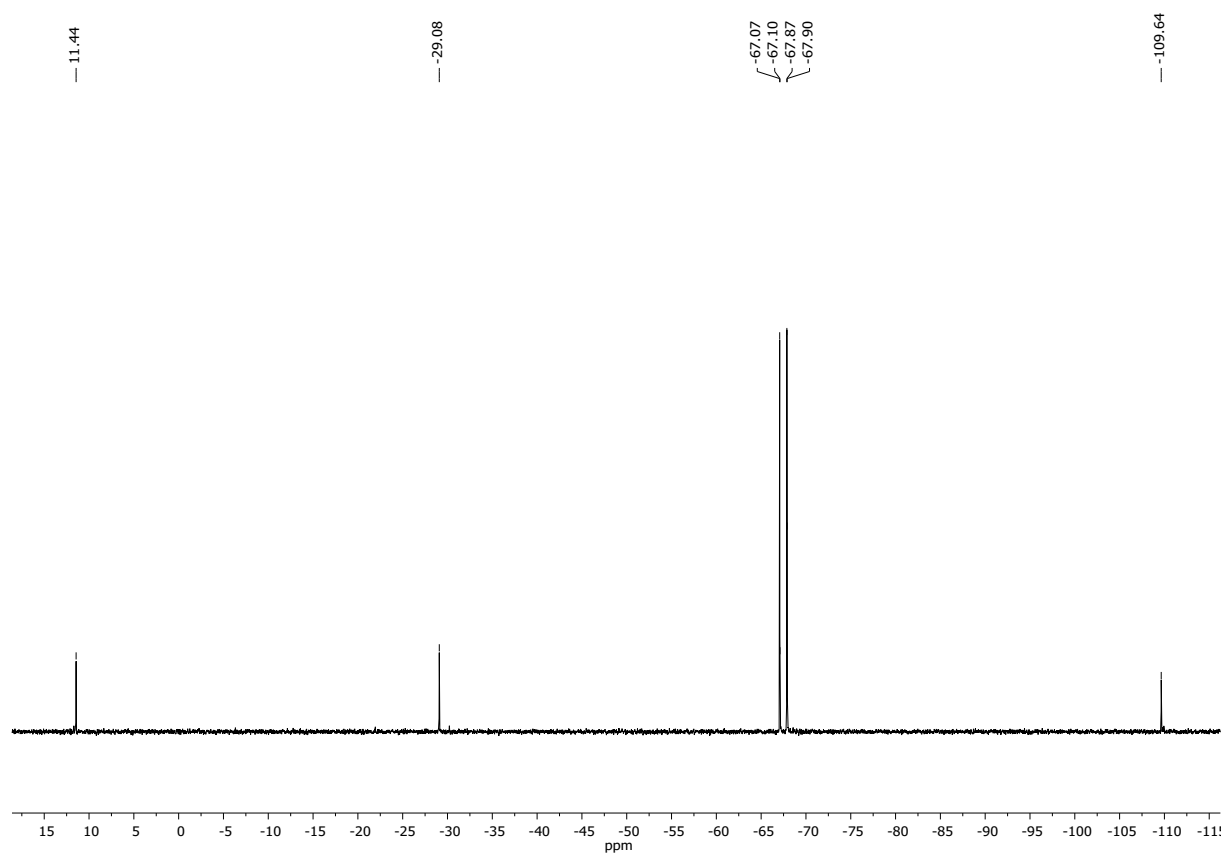
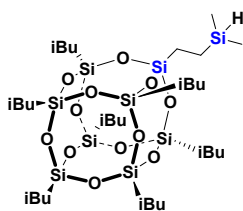


Figure S3 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1iBuOSi-2H-β**.

G0-iBu-1H



White solid. Isolated Yield 90%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.06 (d, $J_{\text{H-H}}=3.6$ Hz, 6H, -CH₃), 0.56-0.62 (m, 18H, CH₂CH(CH₃)₂, CH₂-CH₂), 0.96 (d, $J_{\text{H-H}}=6.6$ Hz, 42H, -CH₃), 1.79-1.92 (m, 7H, -CH(CH₃)₂), 3.81-3.85 (m, 1H, Si-H).

¹³C NMR (75.50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -4.75 (Si-CH₃), 5.19 (Si-CH₂-), 5.57 (Si-CH₂-), 22.63-22.68 (-CH₂CH(CH₃)₂), 24.03 (-CH(CH₃)₂), 25.58-26.10 (CH(CH₃)₂).

²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -10.12 (-Si-H), -67.29 (-Si-CH₂), -67.62, -67.86, -67.91 (-Si-iBu).

IR (ATR, cm⁻¹): 2951.88, 2924.19, 2904.99, 2868.24 (C-H), 2111.44 (Si-H), 1463.89 (C-H), 1228.51 (Si-C), 1168.00, 1081.27, 1037.66 (Si-O-Si), 885.15 (Si-H).

EA: Anal. calcd for C₃₂H₇₄O₁₂Si₉ (%): C, 42.53, H, 8.25; found: C, 42.70; H, 8.28.

GPC: M_w = 1007; M_n = 865; D = 1.16.

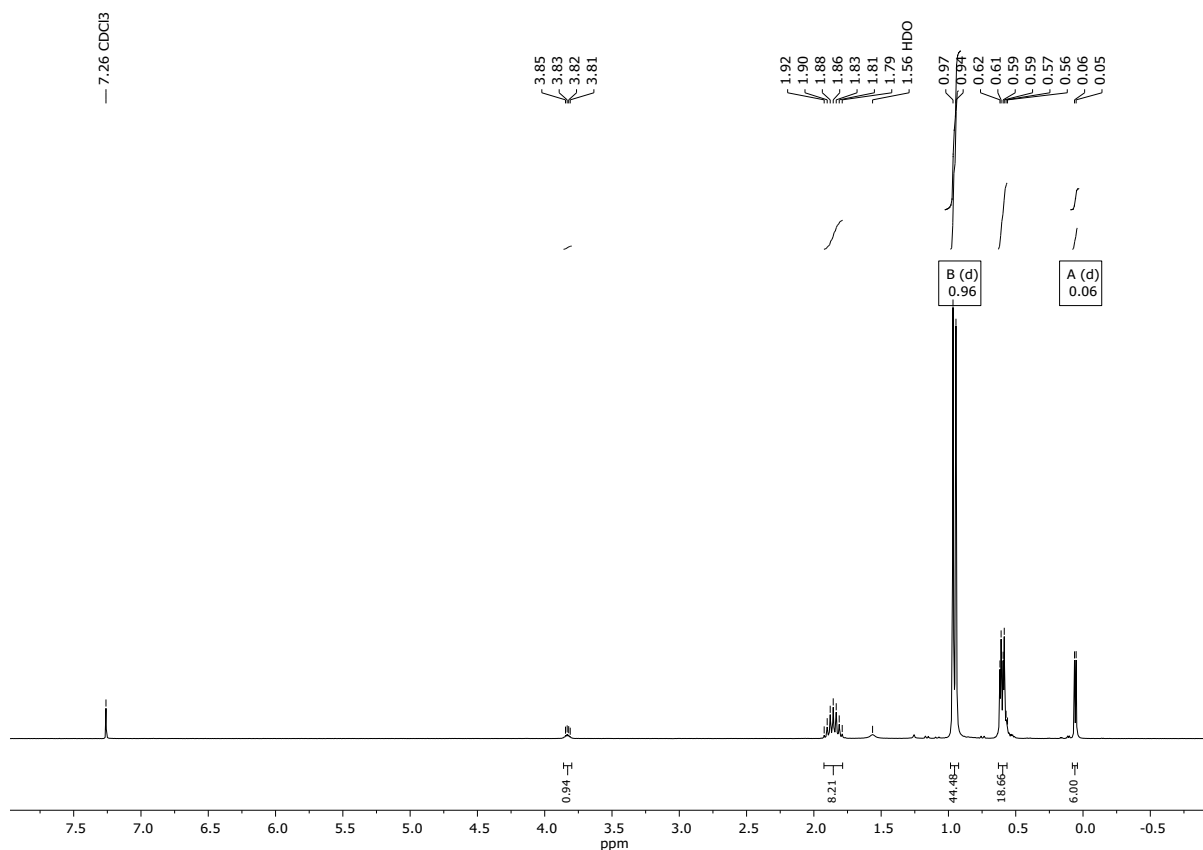


Figure S4 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G0-iBu-1H.

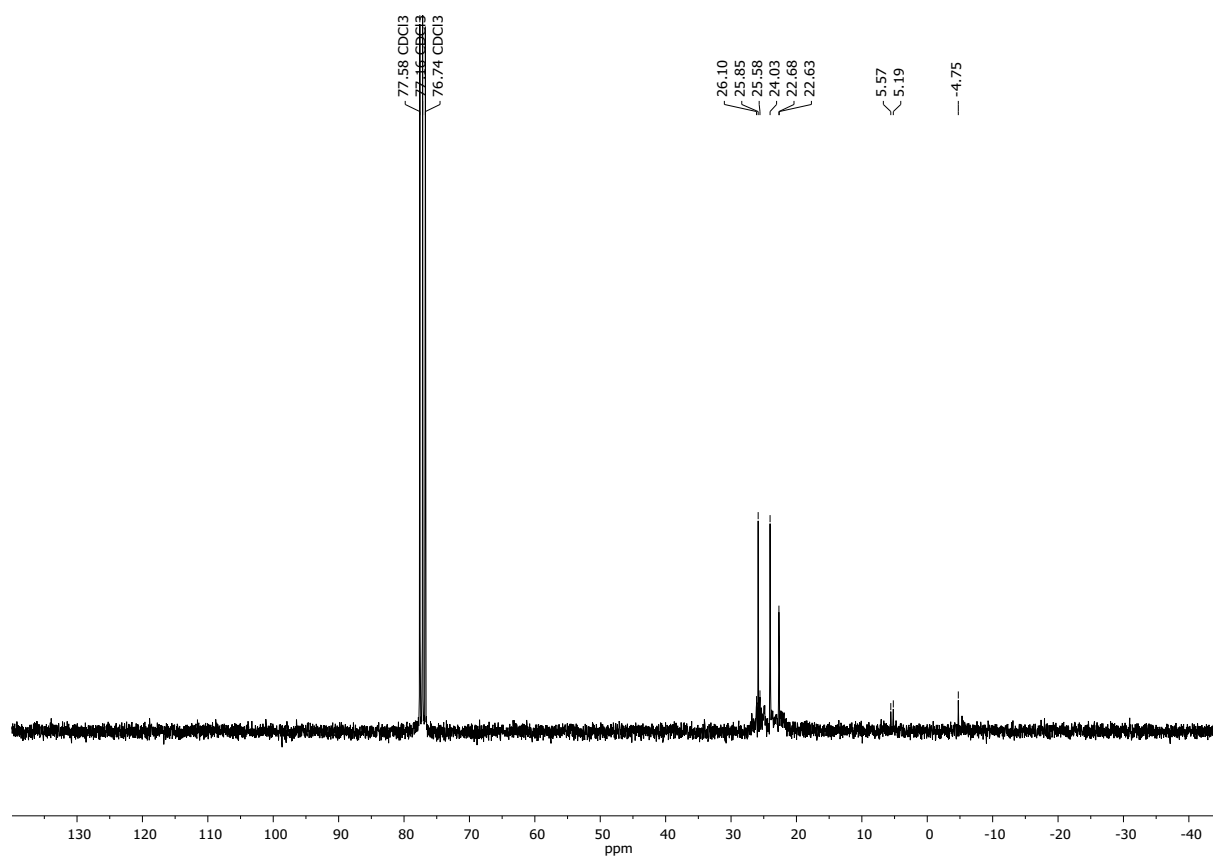


Figure S5 ¹³C NMR (75.50 MHz, CDCl₃) spectrum of G0-1iBu-1H.

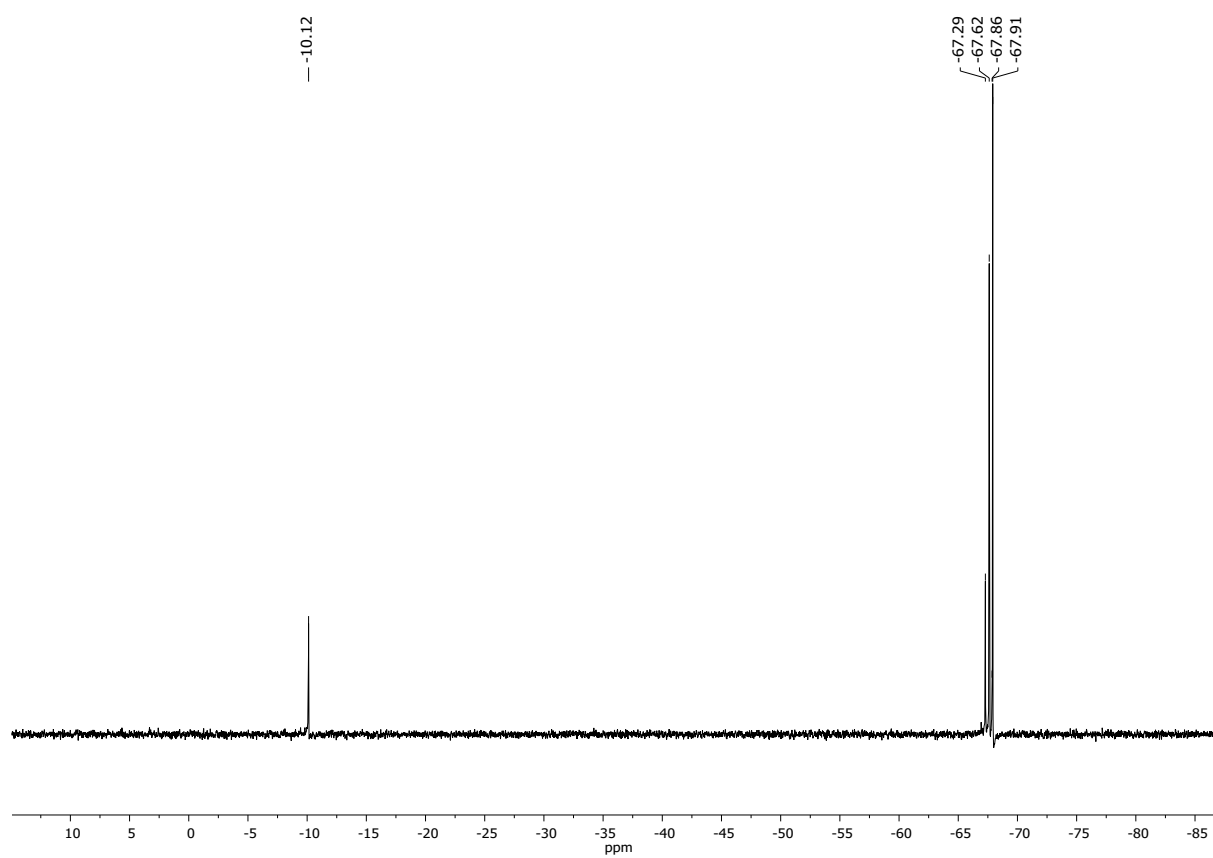
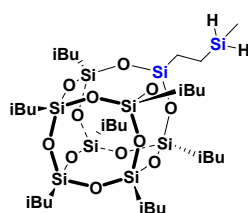


Figure S6 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of G0-1iBu-1H.

G1-iBu-2H



White solid. Isolated Yield 89%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.13$ (t, $J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.59-0.64 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_2-CH_2), 0.95 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 42H, $-\text{CH}_3$), 1.86 (dt, 1.86 (dt, $J_{\text{H-H}} = 13.4, 6.7$ Hz, 8H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.69-3.73 (m, 2H, Si-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -8.60$ (Si- CH_3), 2.34 (Si- CH_2 -), 6.35 (Si- CH_2 -), 22.64-22.68 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.03-24.05 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.84-25.86 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -29.46$ ($-\text{Si-H}$), $-67.53, -67.59$ ($-\text{Si-CH}_2$), $-67.72, -67.77, -67.84, -67.90$ ($-\text{Si-iBu}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 2954.49, 2925.40, 2907.24, 2868.70 (C-H), 2127.43 (Si-H), 1464.85 (C-H), 1264.10 (Si-C), 1167.93, 1095.75, 1037.37 (Si-O-Si), 900.83 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_9$ (%): C, 41.85, H, 8.16; found: C, 42.02; H, 8.19.

GPC: $M_w = 971$; $M_n = 822$; $D = 1.18$.

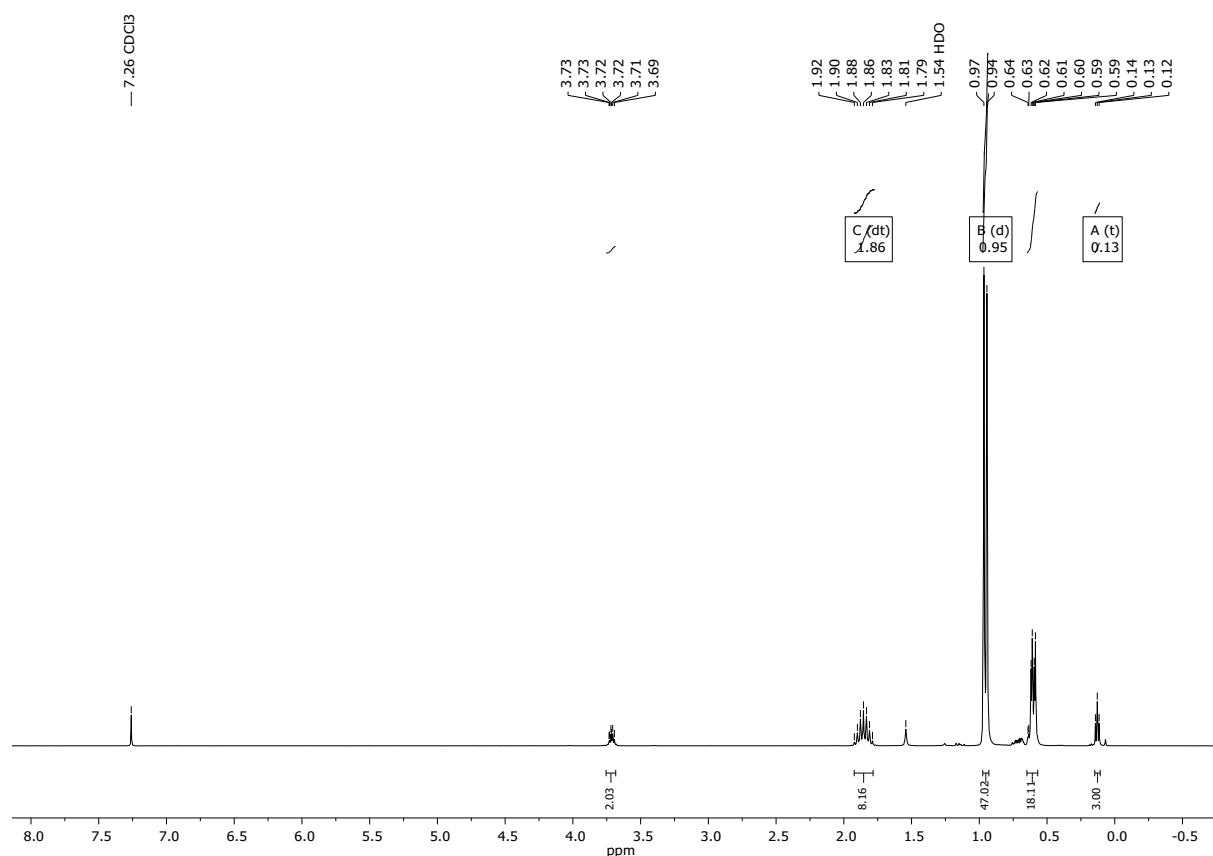


Figure S7 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-iBu-2H**.

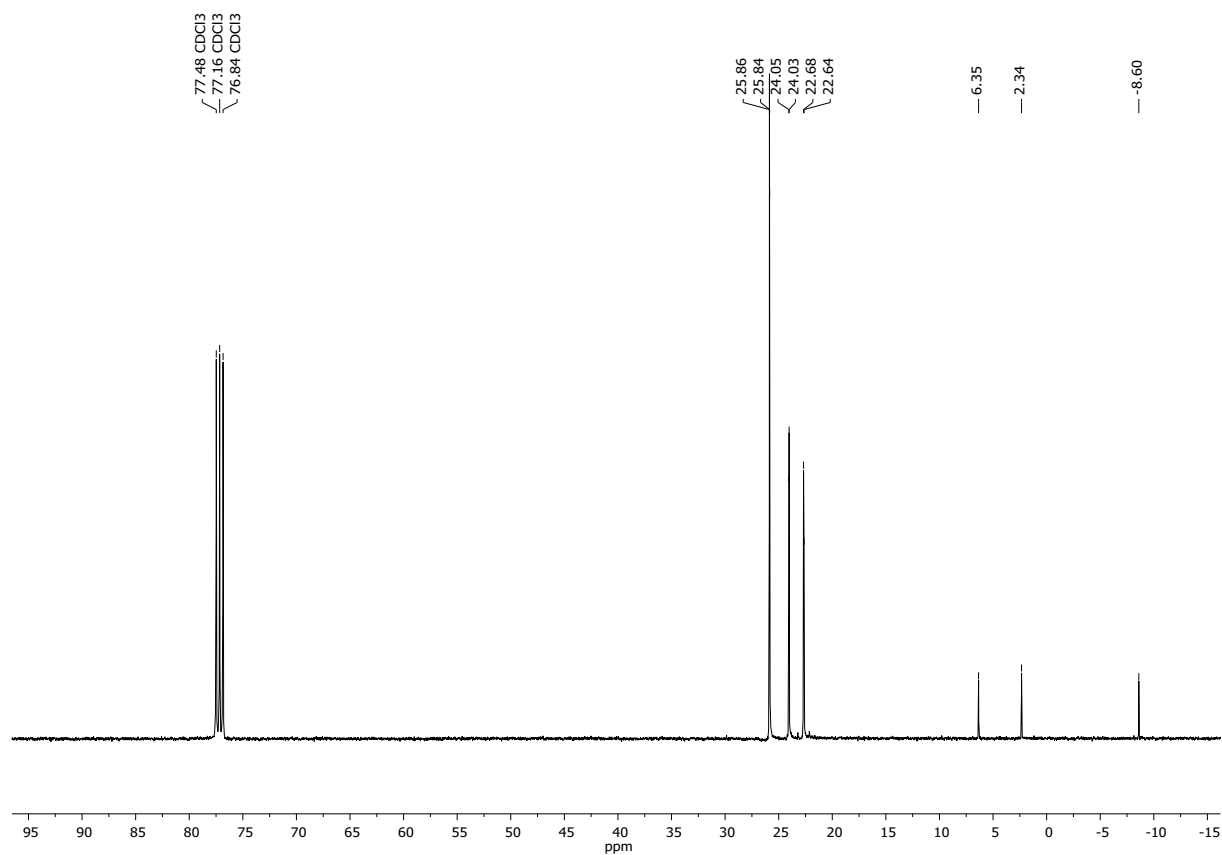


Figure S8 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-2H**.

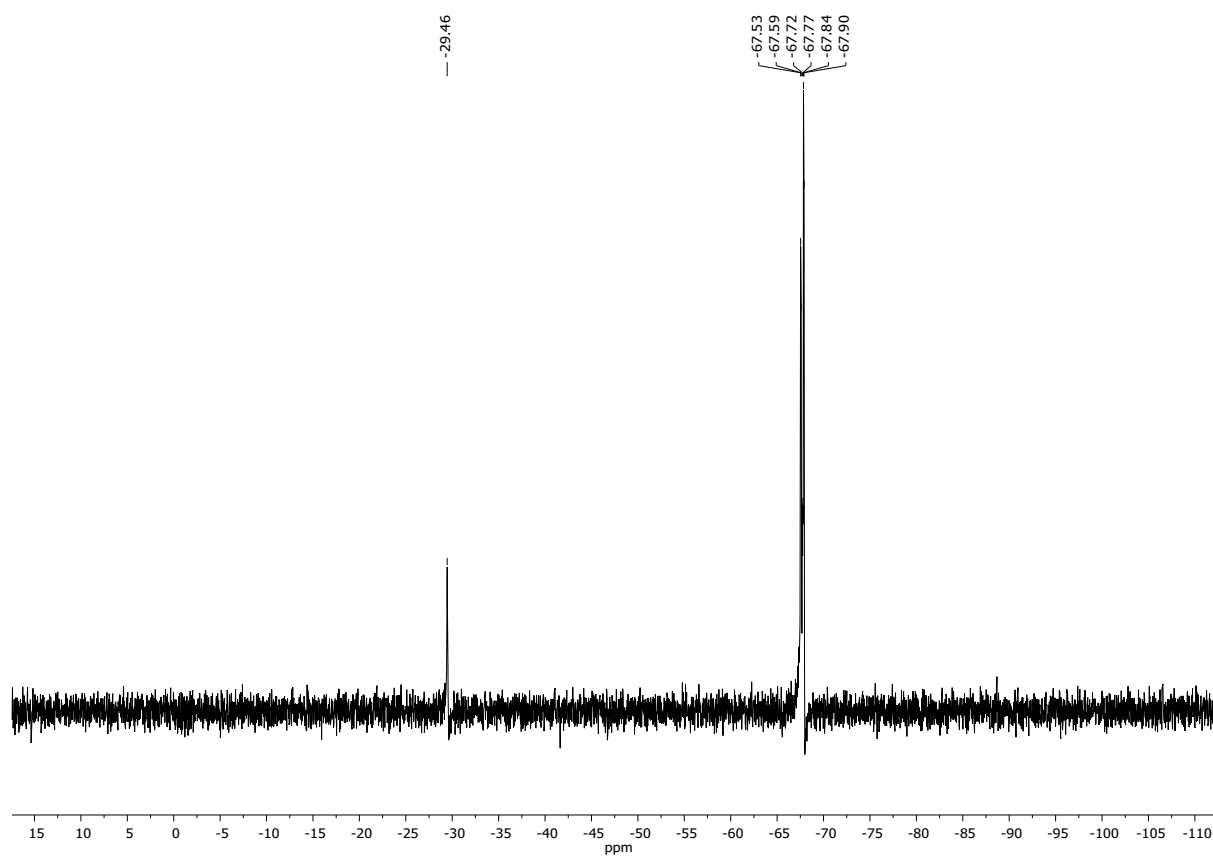
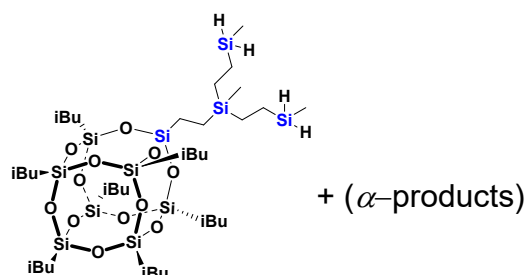


Figure S9 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-2H**.

G2-2iBu-4H



White solid. Isolated Yield 94% for a mixture of hydrosilylation besides products.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.05\text{-}0.08$ (m, 3H, SiCH_3), $0.14\text{-}0.16$ (m, 3H, SiCH_3), $0.59\text{-}0.62$ (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, SiCH_2), 0.95 (d, $J_{\text{H-H}}=6.6$ Hz, 42H), $1.79\text{-}1.92$ (m, 7H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $3.70\text{-}3.74$ (m, 1H, Si-H), $3.77\text{-}3.80$ (m, 1H, Si-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -8.52, -8.41, -7.38, -6.86, -6.82, -1.53, -1.21, 1.19, 2.35, 3.20$ (SiCH_3 , CH-CH_3), $3.63, 3.76, 3.90, 3.99, 5.31, 5.46, 5.57, 6.37, 6.54, 6.88$ (Si-CH_2 -), $10.75, 11.13$ ($-\text{CH}-$), $22.67\text{-}22.71$ ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $24.04\text{-}24.07$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.87 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -2.60, -3.31, -4.30$ ($-\text{Si-CH}_3$), $-29.19, -29.27, -29.63, -29.66$ ($-\text{Si-H}$), $-67.42, -67.47, -67.60, -67.91$ ($-\text{Si-iBu}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 2953.05, 2925.10, 2906.08, 2868.54 (C-H), 2123.99 (Si-H) 1464.48 (C-H), 1228.06 (Si-C), 1167.92, 1088.24, 1036.91 (Si-O-Si), 905.95 (Si-H).

GPC: $M_w = 1164$; $M_n = 1072$; $D = 1.09$.

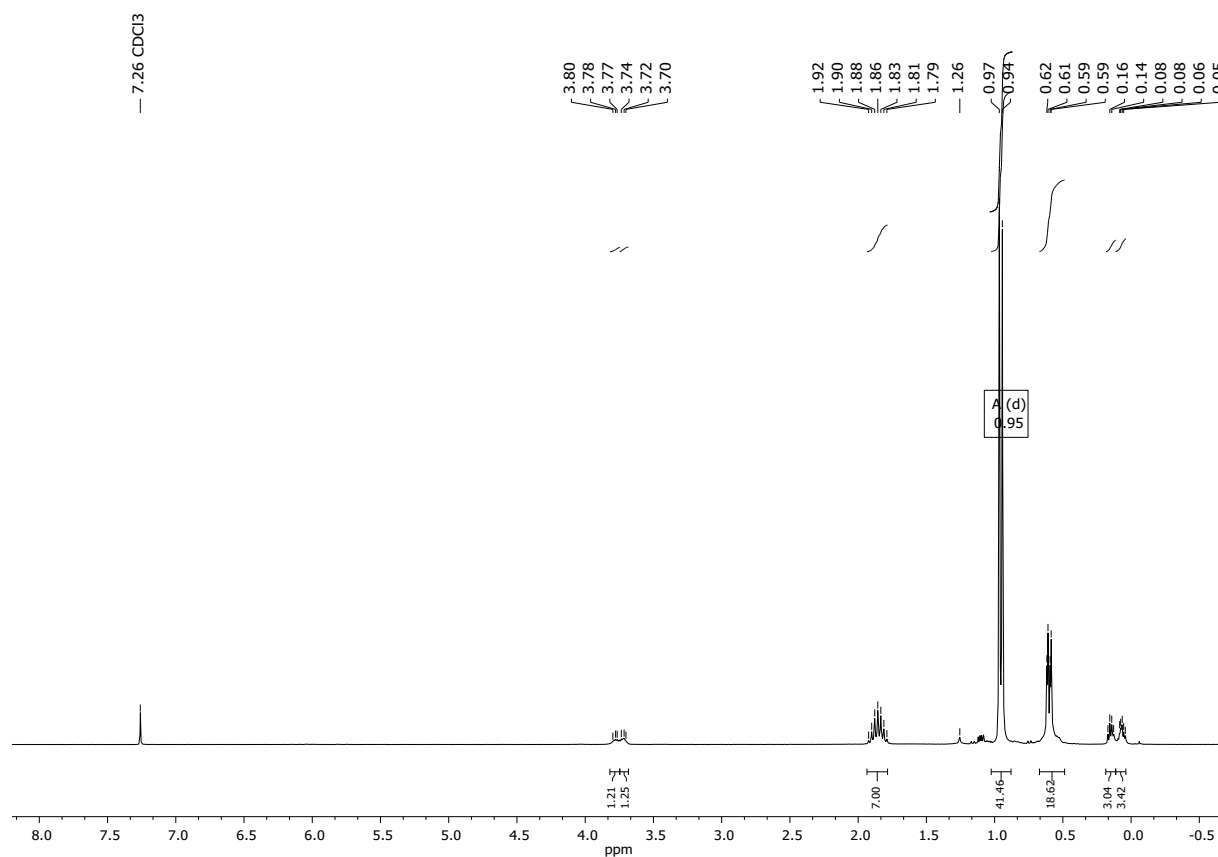


Figure S10 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G2-2iBu-4H.

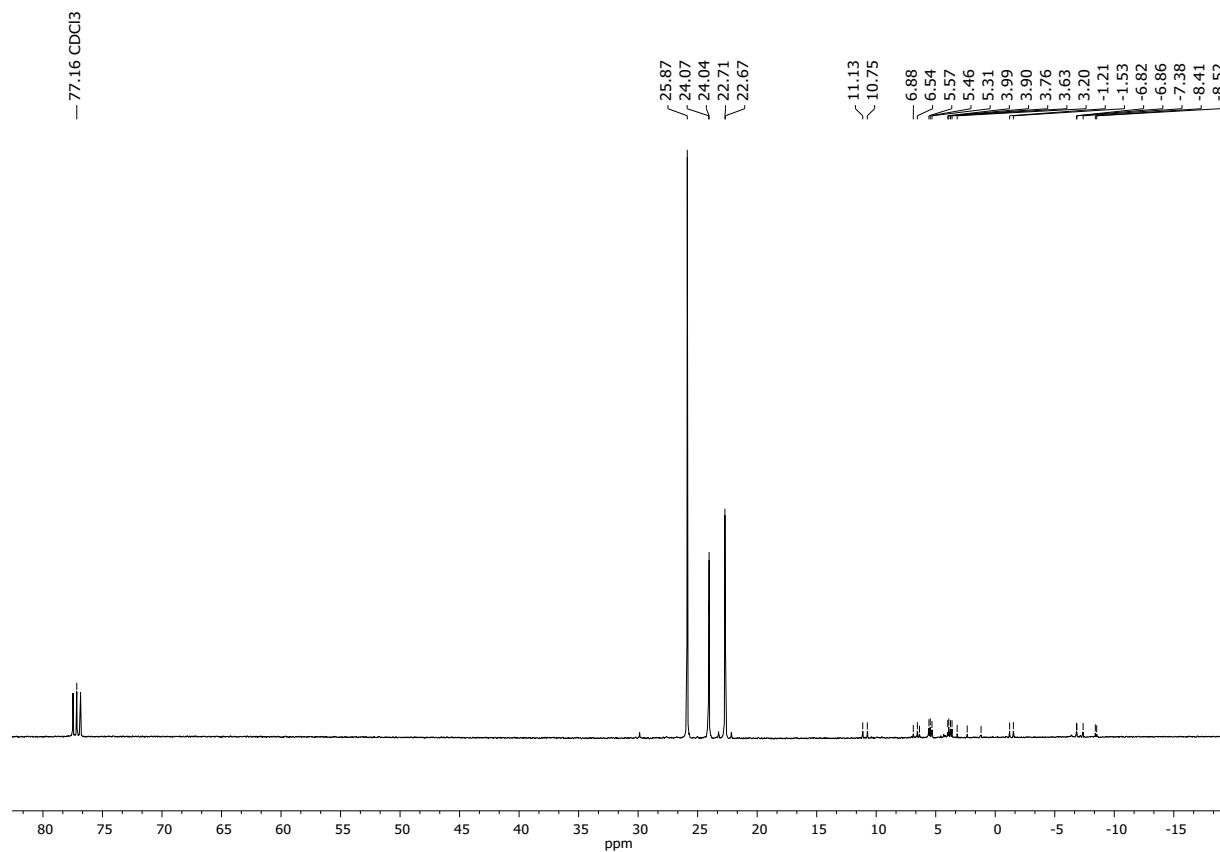


Figure S11 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G2-2iBu-4H**.

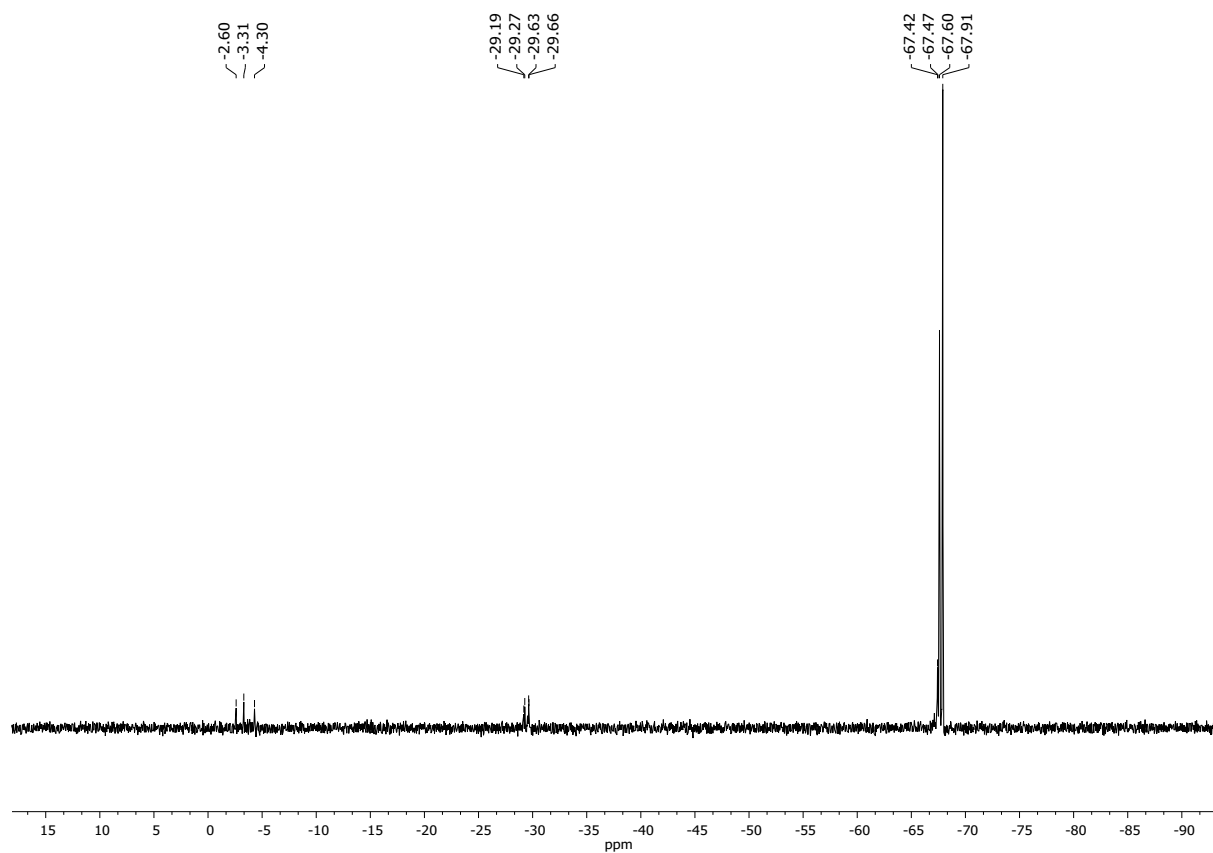


Figure S12 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G2-2iBu-4H**.

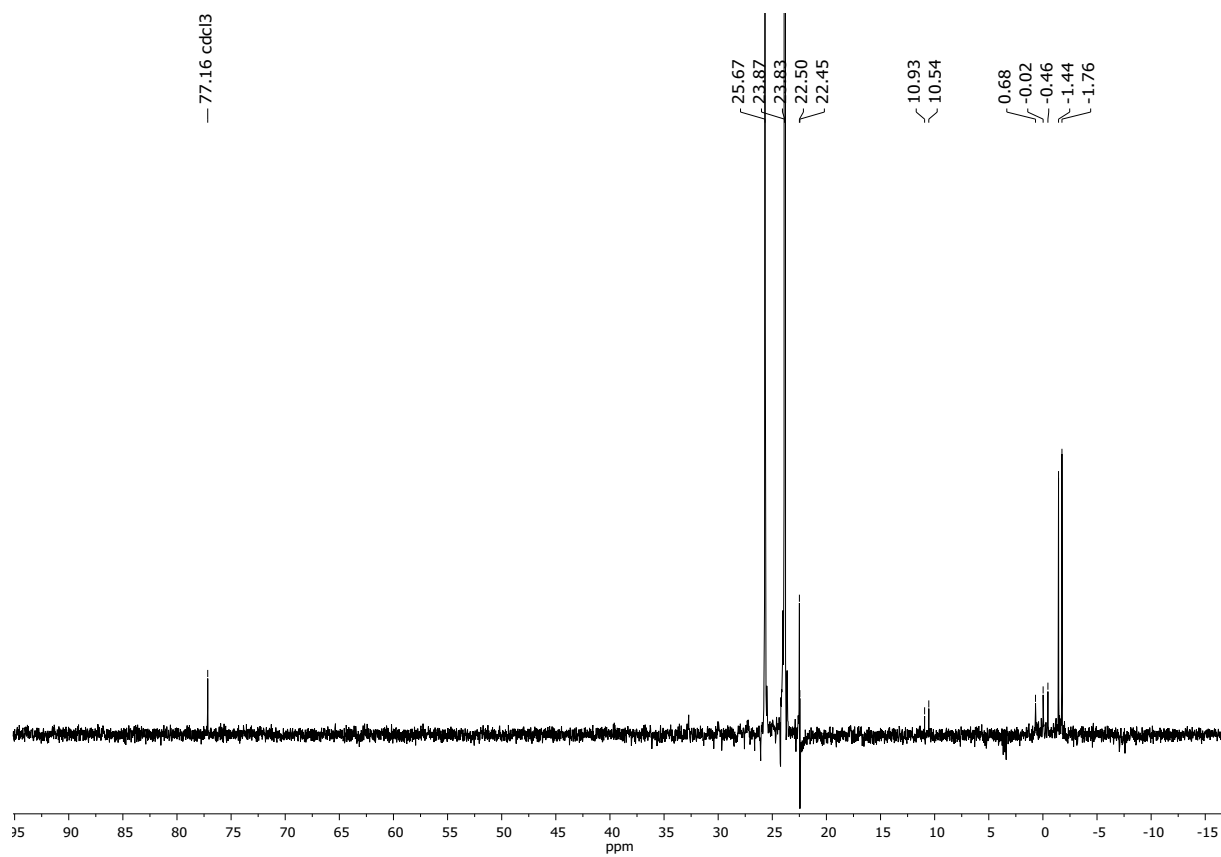
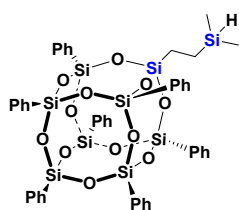


Figure S13 DEPT-135 (101 MHz, CDCl₃) spectrum of G2-2iBu-4H.

G0-1Ph-1H



White solid. Isolated Yield 53%

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, 6H, - CH_3), 0.69-0.85 (m, 4H, Si- CH_2 -), 3.81-3.88 (m, 2H, -Si-H), 7.33-7.49 (m, 23H, -Ph), 7.73-7.78 (m, 15H, -Ph).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -4.77 (Si- CH_3), 5.07 (Si- CH_2 -), 5.62 (Si- CH_2 -) 128.00, 130.38-130.43, 130.65, 130.88, 134.33-134.35 (-Ph).

^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -9.96 (-Si-H), -64.91 (-Si- CH_2 -), -78.31, -78.65, -78.79 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm^{-1}): 3072.92, 3051.03, 3027.73 (C-H phenyl), 2957.13, 2918.07 (C-H), 2103.87 (Si-H), 1593.94, 1430.53 (C=C phenyl), 1191.12, 1132.34, 1082.74, 1027.83 (Si-O-Si), 996.63 (C-H phenyl), 883.73 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{O}_{12}\text{Si}_9$ (%): C, 52.94, H, 4.44; found: C, 53.15; H, 4.46.

GPC: $M_w = 825$; $M_n = 666$; $D = 1.24$.

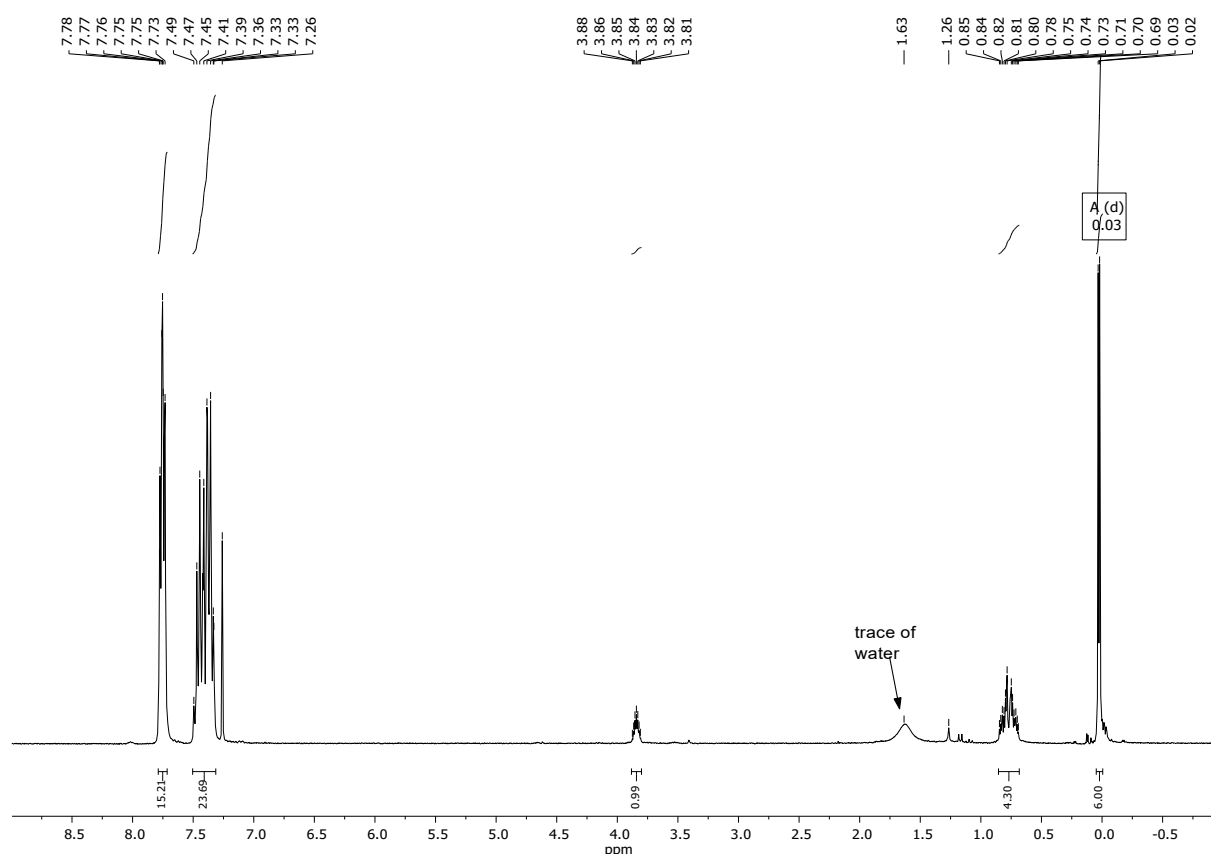


Figure S14 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G0-1Ph-1H.

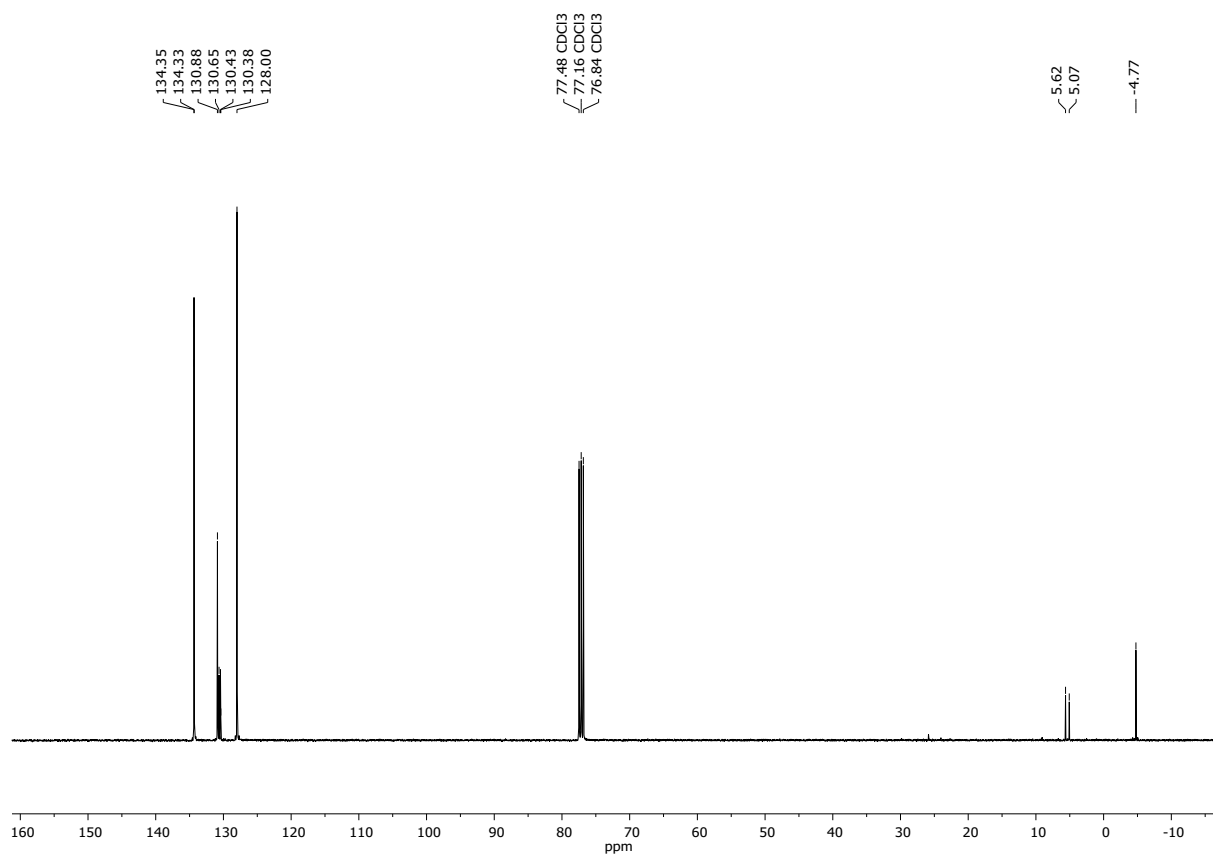


Figure S15 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-1Ph-1H**.

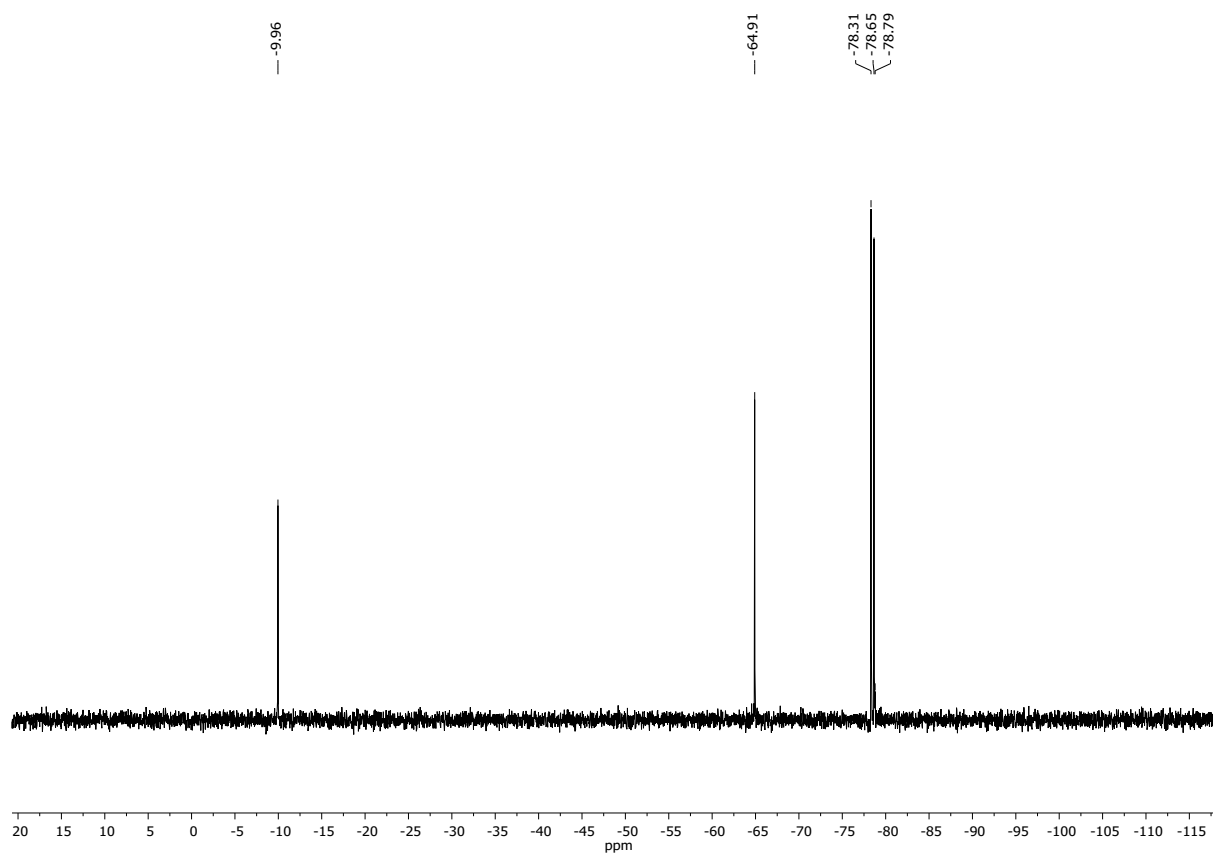
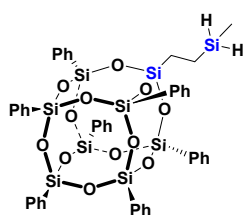


Figure S16 ^1H NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-1Ph-1H**.

G1-1Ph-2H



White solid. Isolated Yield 72%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.08 (t, $J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 3H, - CH_3), 0.80-0.90 (m, 4H, Si- CH_2 -), 3.69-3.73 (m, 2H, -Si-H), 7.34-7.50 (m, 22H, -Ph), 7.73-7.78 (m, 14H, -Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -8.68 (Si- CH_3), 2.39 (Si- CH_2 -), 6.19 (Si- CH_2 -), 128.00-128.02, 130.36-130.41, 130.59, 130.90, 134.32-134.34 (-Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -29.32 (-Si-H), -65.43 (-Si- CH_2 -), -78.33, -78.66 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm^{-1}): 3073.06, 3051.25, 3028.00 (C-H phenyl), 2921.19 (C-H), 2126.47 (Si-H), 1593.96, 1430.56 (C=C phenyl), 1191.09, 1132.78, 1085.13, 1028.00, (Si-O-Si), 996.83 (C-H phenyl), 897.46 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{Si}_9$ (%): C, 52.50, H, 4.31; found: C, 52.71; H, 4.33.

GPC: $M_w = 785$; $M_n = 643$; $D = 1.22$.

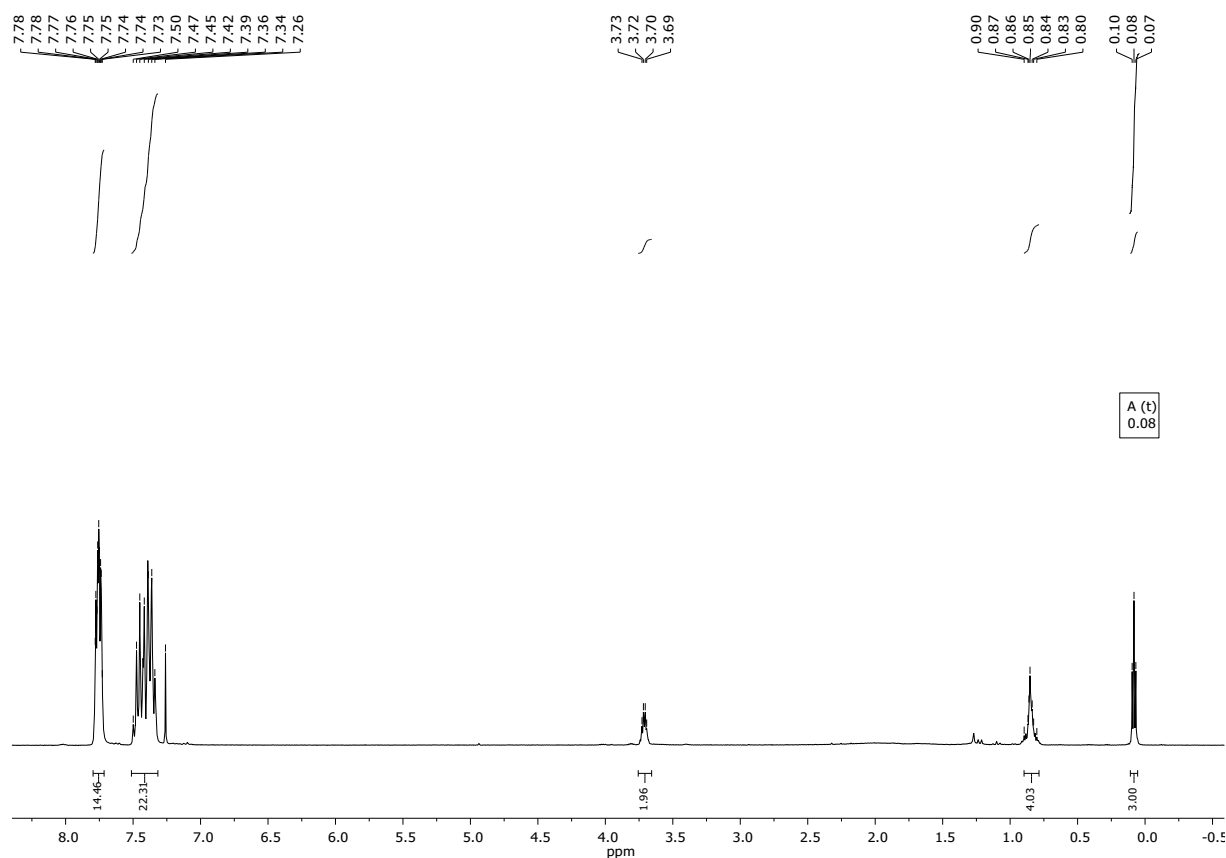


Figure S17 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1Ph-2H**.

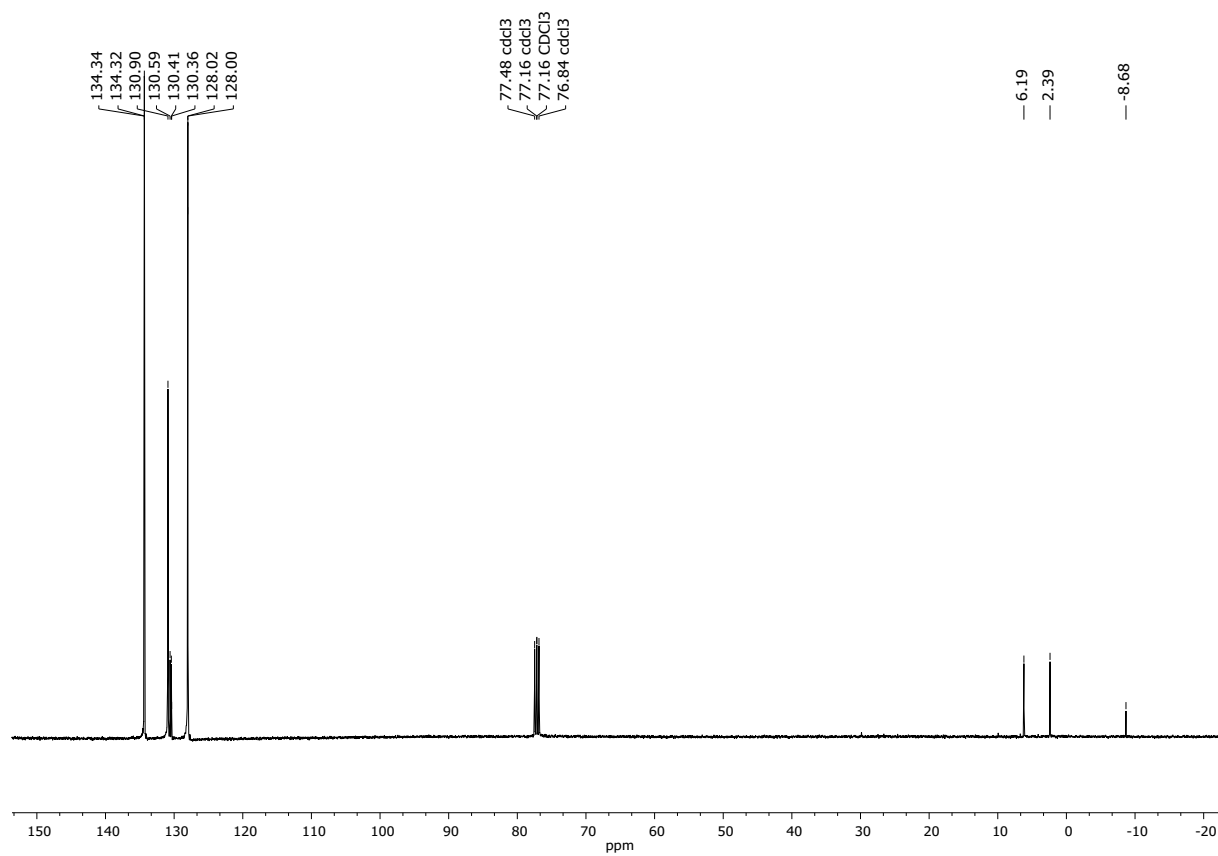


Figure S18 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1Ph-2H**.

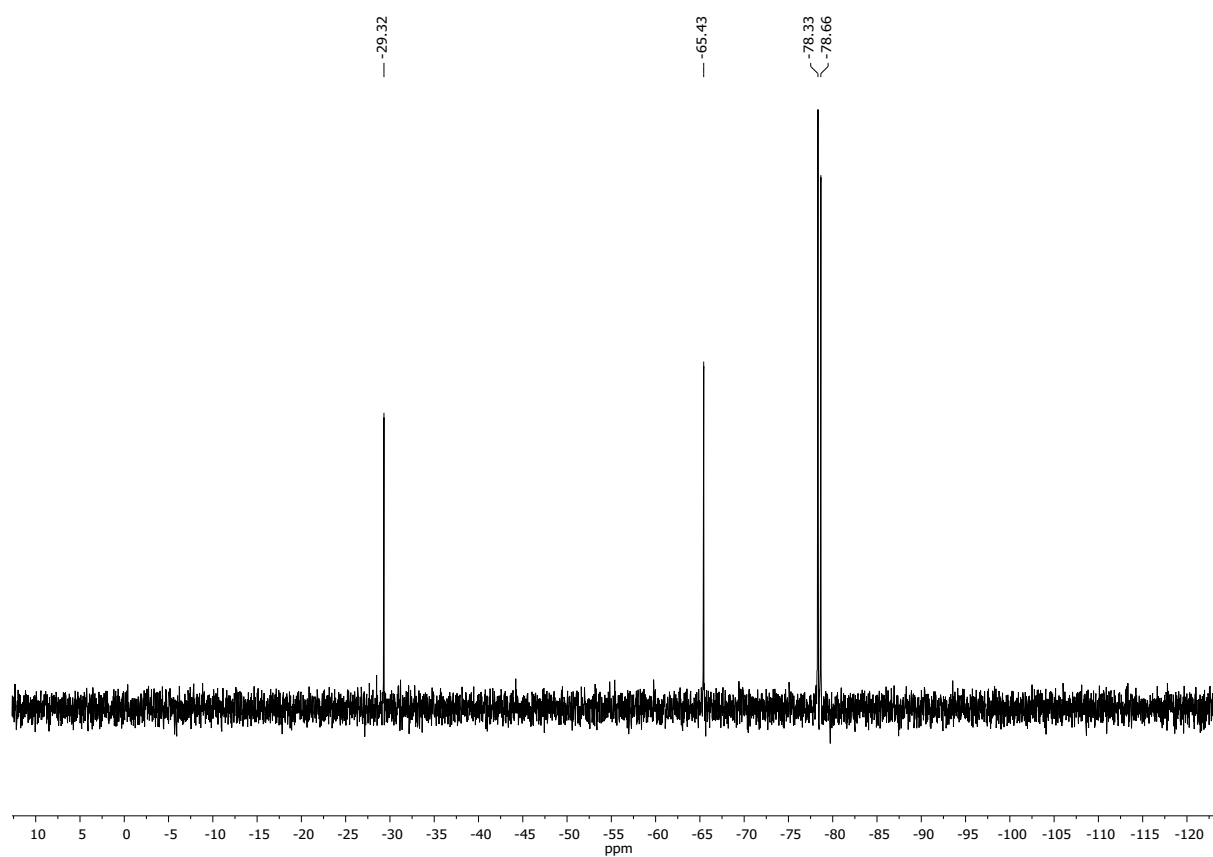
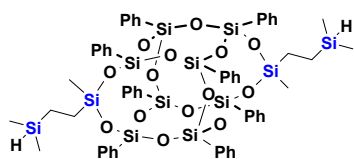


Figure S19 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1Ph-2H**.

G0-2D-2H



White solid. Isolated Yield 91%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.09$ (d, $J_{\text{H-H}}=6.6$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.28 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.55-0.68 (m, 8H, Si-CH_2), 3.74 (dt, $J_{\text{H-H}}=6.8, 3.4$ Hz, 2H, $-\text{Si-H}$), 7.16-7.55 (m, 40H, $-\text{Ph}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -4.86$ (Si-CH_3), -1.42 (Si-CH_3), 5.37 (Si-CH_2), 9.74 (Si-CH_2), 127.76, 127.90, 130.44, 131.24, 132.31, 134.09, 134.21 ($-\text{Ph}$).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -9.76$ ($-\text{Si-H}$), -17.50 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)-$), -78.68 , -79.65 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3072.06, 3050.62 (C-H phenyl), 2955.52, 2915.23 (C-H), 2109.39 (Si-H), 1593.53, 1429.33 (C=C phenyl), 1247.32 (Si-C), 1081.98, 1028.47 (Si-O-Si), 997.37 (C-H phenyl), 884.62 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{O}_{14}\text{Si}_{12}$ (%): C, 52.53, H, 5.17; found: C, 52.74; H, 5.19.

GPC: $M_w = 1106$; $M_n = 954$; $D = 1.16$.

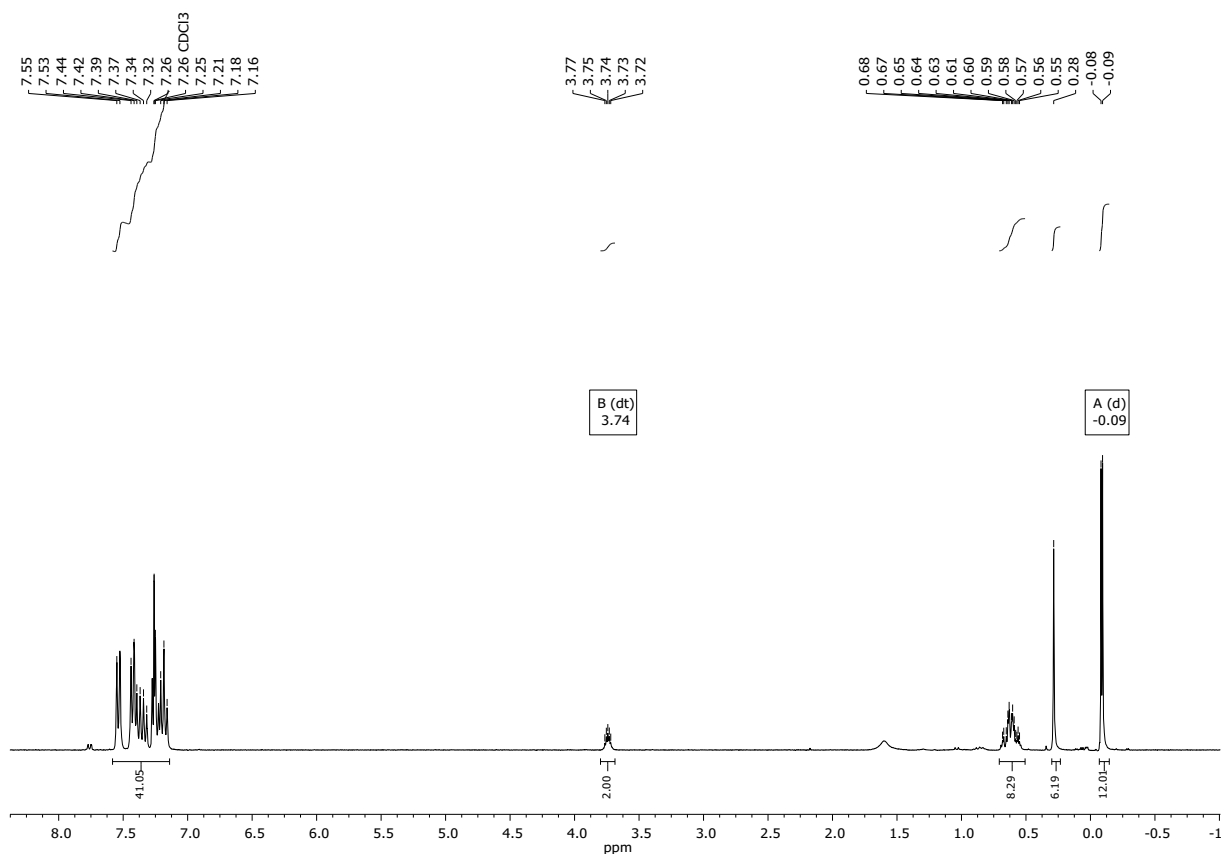


Figure S20 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-2D-2H**.

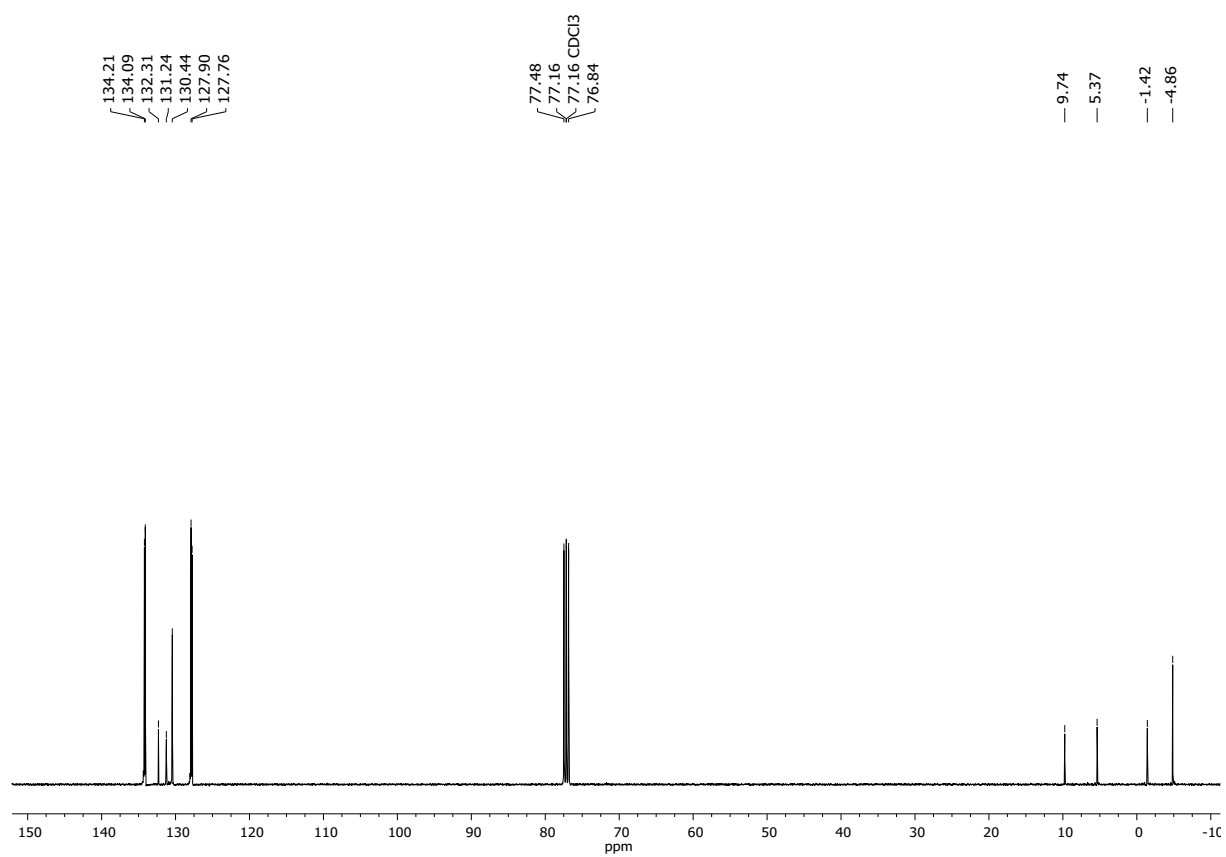


Figure S21 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-2D-2H**.

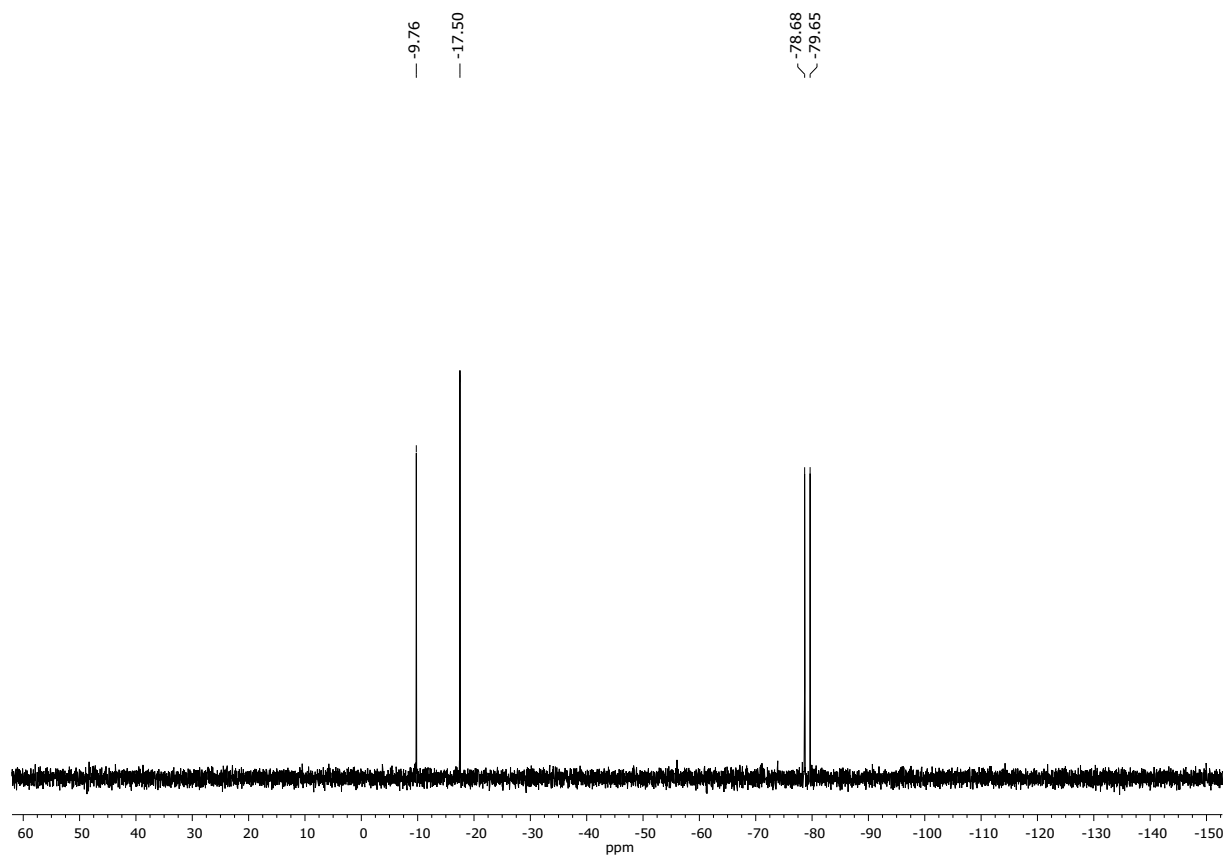
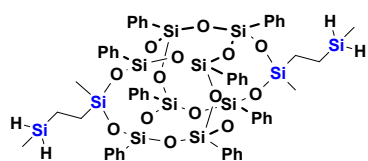


Figure S22 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-2D-2H**.

G1-2D-4H



White solid. Isolated Yield 85%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.03$ (t, $J_{\text{H-H}}=4.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.30 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.71 (s, 8H, Si-CH_2-), 3.63 (q, $J_{\text{H-H}}= 3.6$ Hz, 4H, $-\text{Si-H}$), 7.17-7.55 (m, 40H, $-\text{Ph}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -8.73$ (Si-CH_3), -1.39 (Si-CH_3), 2.16 (Si-CH_2-), 10.89 (Si-CH_2-) 127.78, 127.93, 130.47, 131.18, 132.23, 134.07, 134.20 ($-\text{Ph}$).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -17.97$ ($-\text{Si}(\text{CH}_3)-$), -29.03 ($-\text{Si-H}$), -78.64 , -79.61 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3071.80, 3050.96 (C-H phenyl), 2954.83, 2921.75, 2852.53 (C-H), 2126.30 (Si-H), 1593.50, 1429.26 (C=C phenyl), 1264.13 (Si-C), 1085.31, 1028.99 (Si-O-Si), 997.36 (C-H phenyl), 893.18 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_{14}\text{Si}_{12}$ (%): C, 51.81, H, 4.97; found: C, 52.02; H, 4.99.

GPC: $M_w = 1033$; $M_n = 878$; $D = 1.18$.

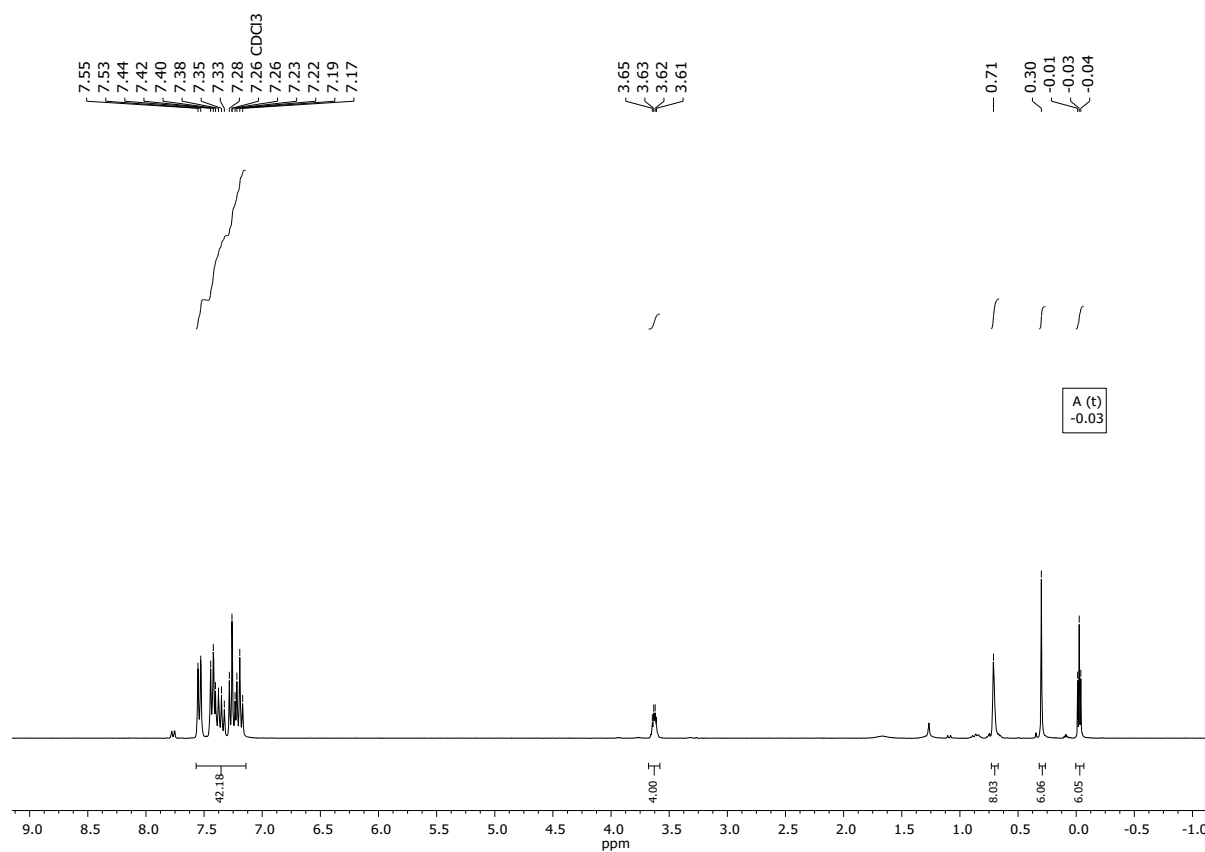


Figure S23 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-2D-4H.

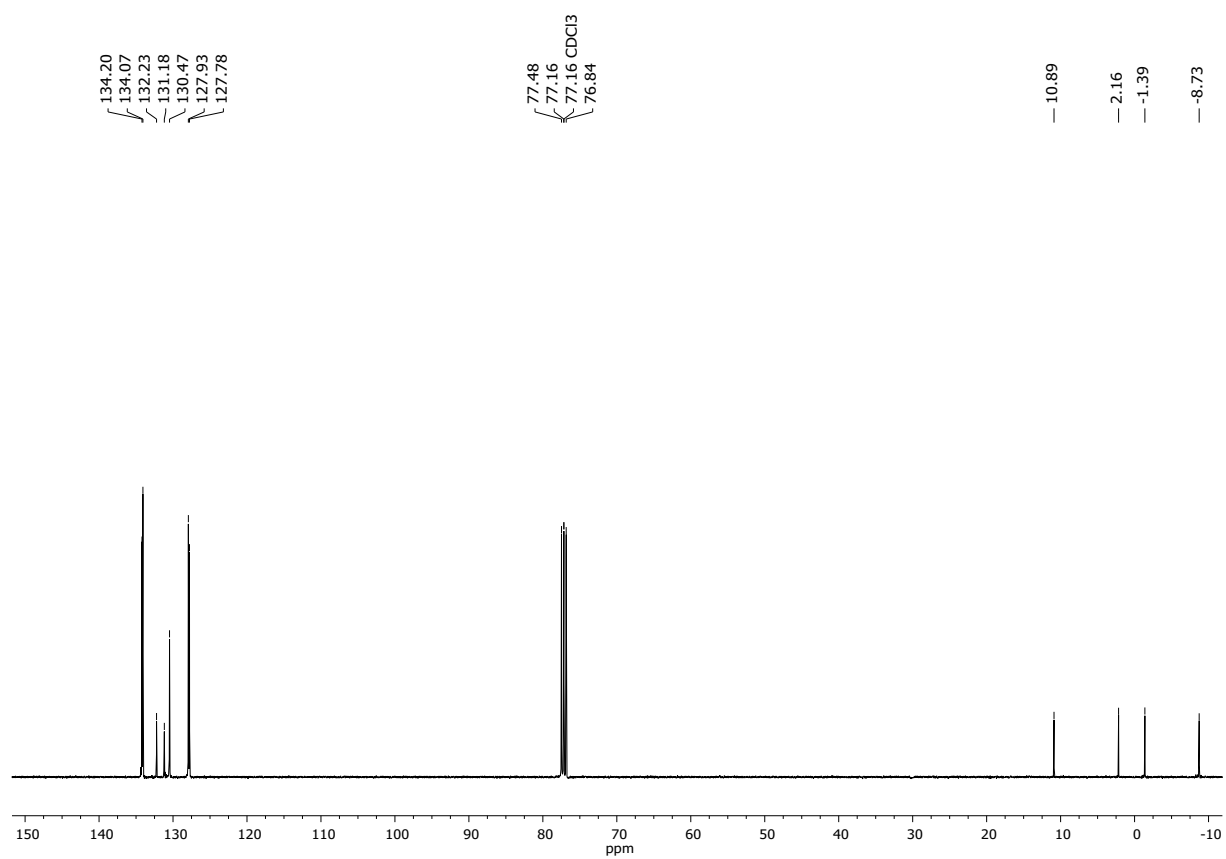


Figure S24 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-2D-4H**.

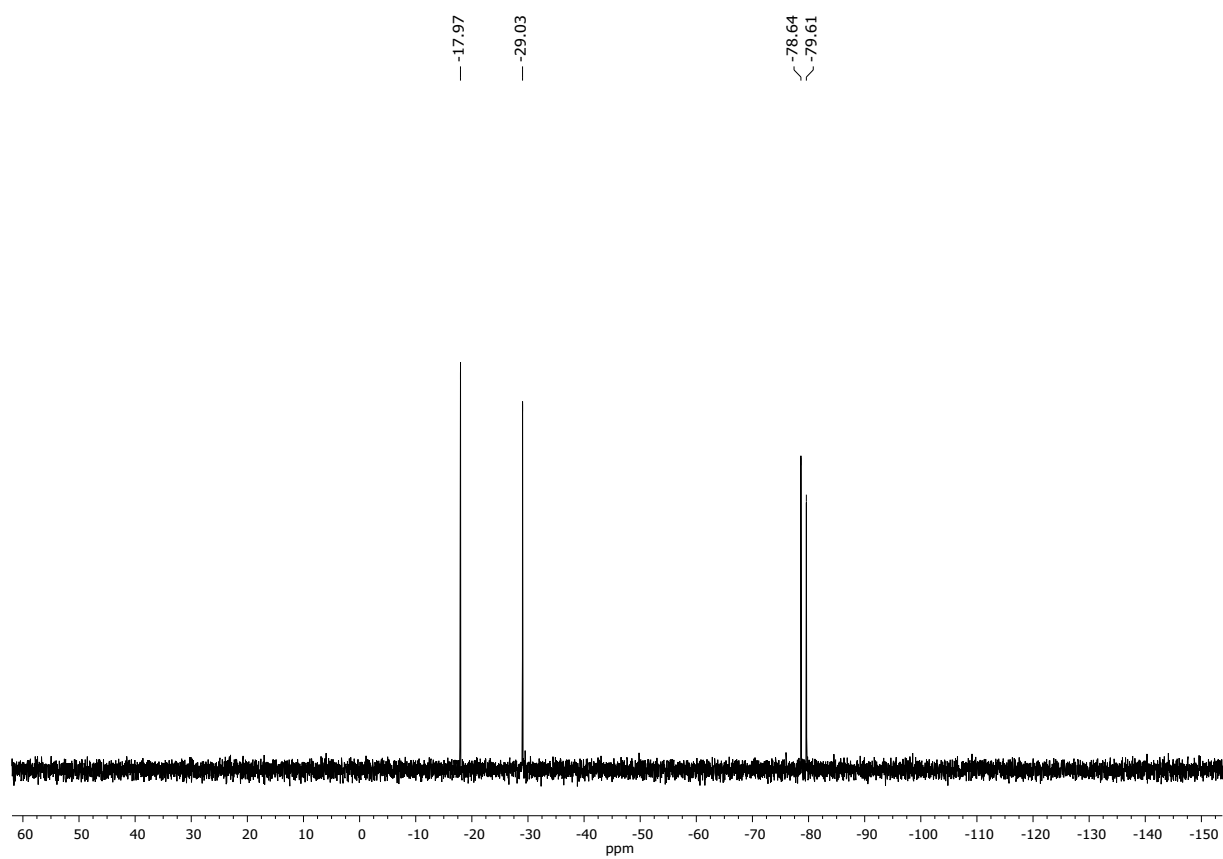
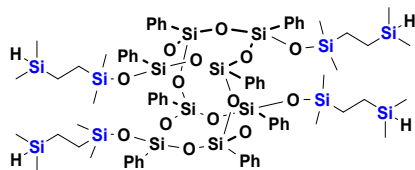


Figure S25 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-2D-4H**.

G0-4D-4H



White solid. Isolated Yield 94%

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -0.21 (d, $J_{\text{H-H}}=3.6$ Hz, 24H, - CH_3), 0.00 (s, 24H, - CH_3), 0.18-0.23 (m, 8H, Si- CH_2 -), 0.33-0.39 (m, 8H, Si- CH_2 -), 3.57 (dt, $J_{\text{H-H}}= 6.8, 3.4$ Hz, 4H, -Si-H), 7.08-7.45 (m, 40H, -Ph).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -4.93 (Si- CH_3), 0.40 (Si- CH_3), 5.68 (Si- CH_2 -), 10.80 (Si- CH_2 -) 127.56, 127.60, 129.85, 130.22, 131.87, 133.71, 134.41, 134.47 (-Ph).

^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.45 (-Si-(CH_3) $_2$), -10.14(-Si-H), -78.64, -79.61 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm^{-1}): 3072.24, 3050.84 (C-H phenyl), 2954.49, 2906.60 (C-H), 2104.74 (Si-H), 1593.67, 1429.56 (C=C phenyl), 1248.53 (Si-C), 1126.83, 1100.37, 1045.14 (Si-O-Si), 998.28 (C-H phenyl), 885.41 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{108}\text{O}_{14}\text{Si}_{16}$ (%): C, 52.51, H, 6.61; found: C, 52.72; H, 6.64.

GPC: $M_w = 1519$; $M_n = 1343$; $D = 1.13$.

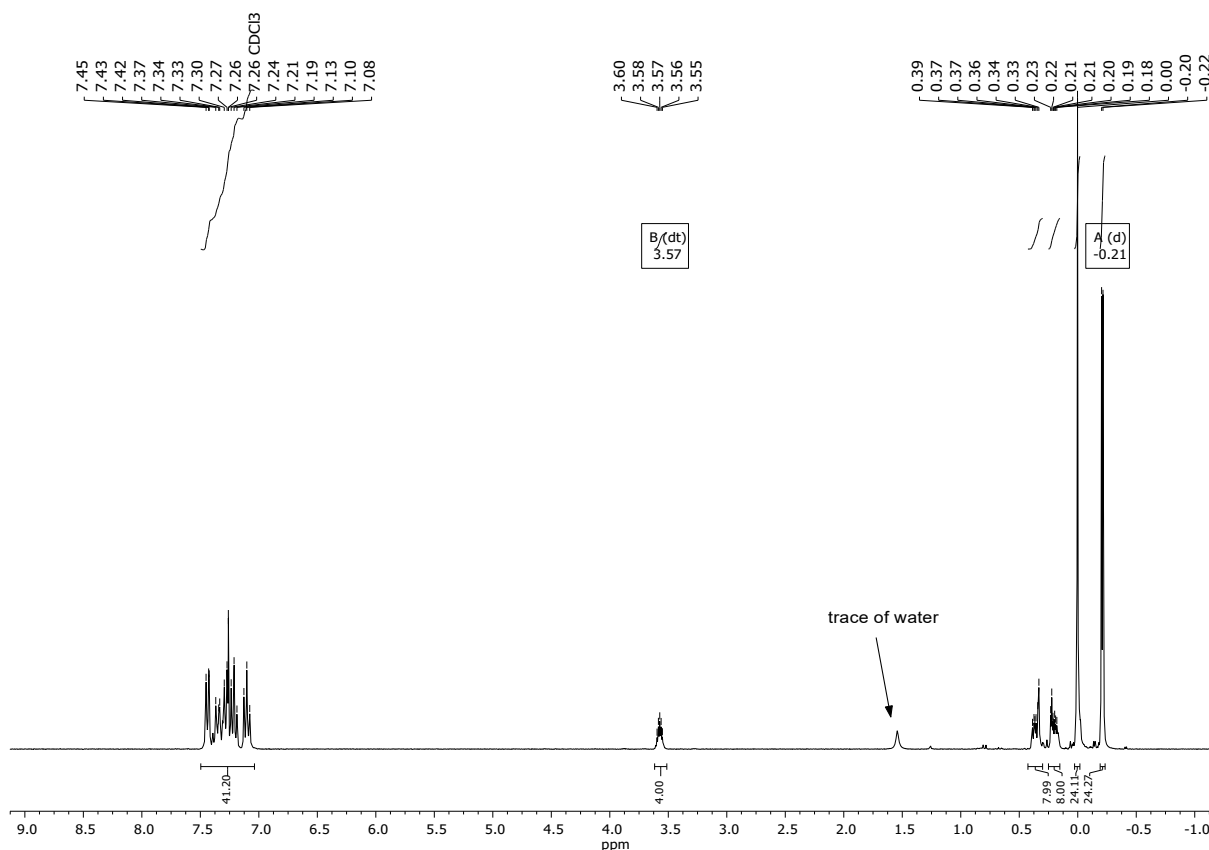


Figure S26 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G0-4D-4H.

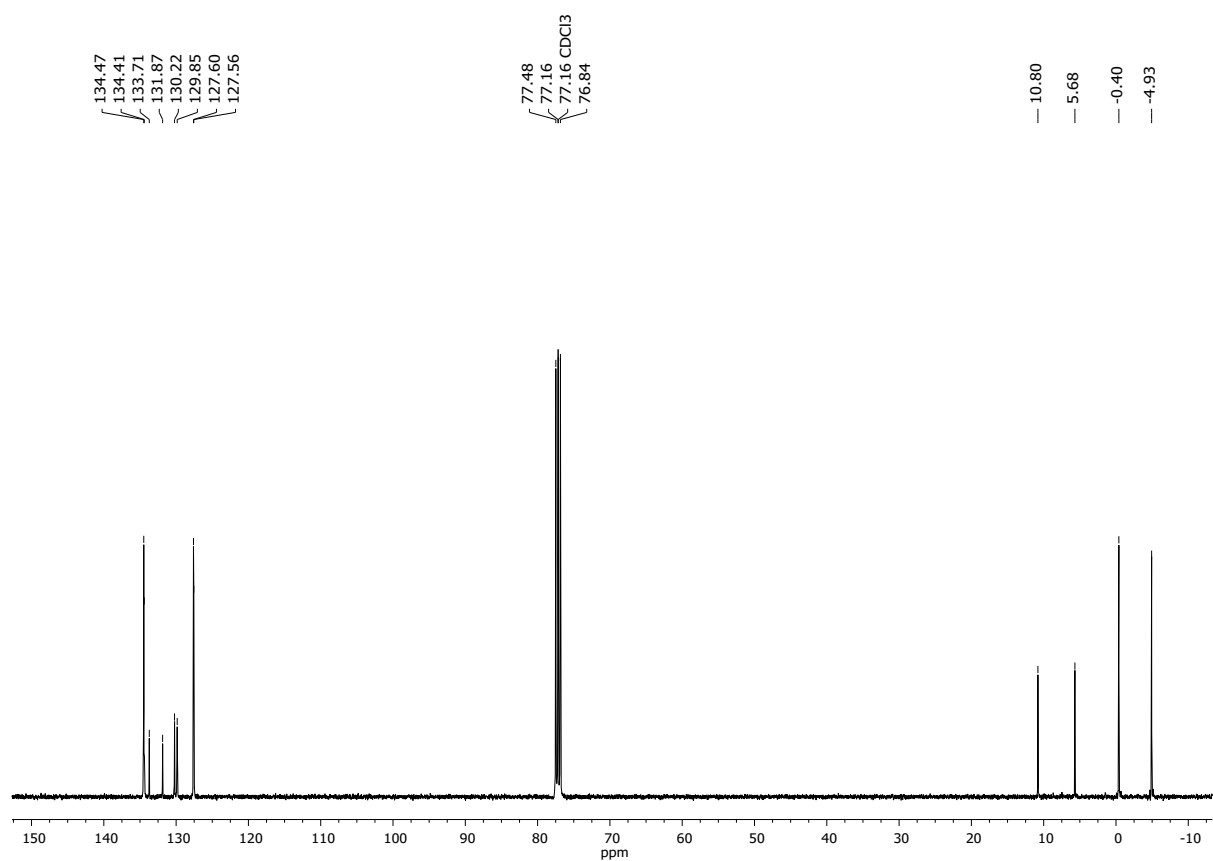


Figure S27 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-4D-4H**.

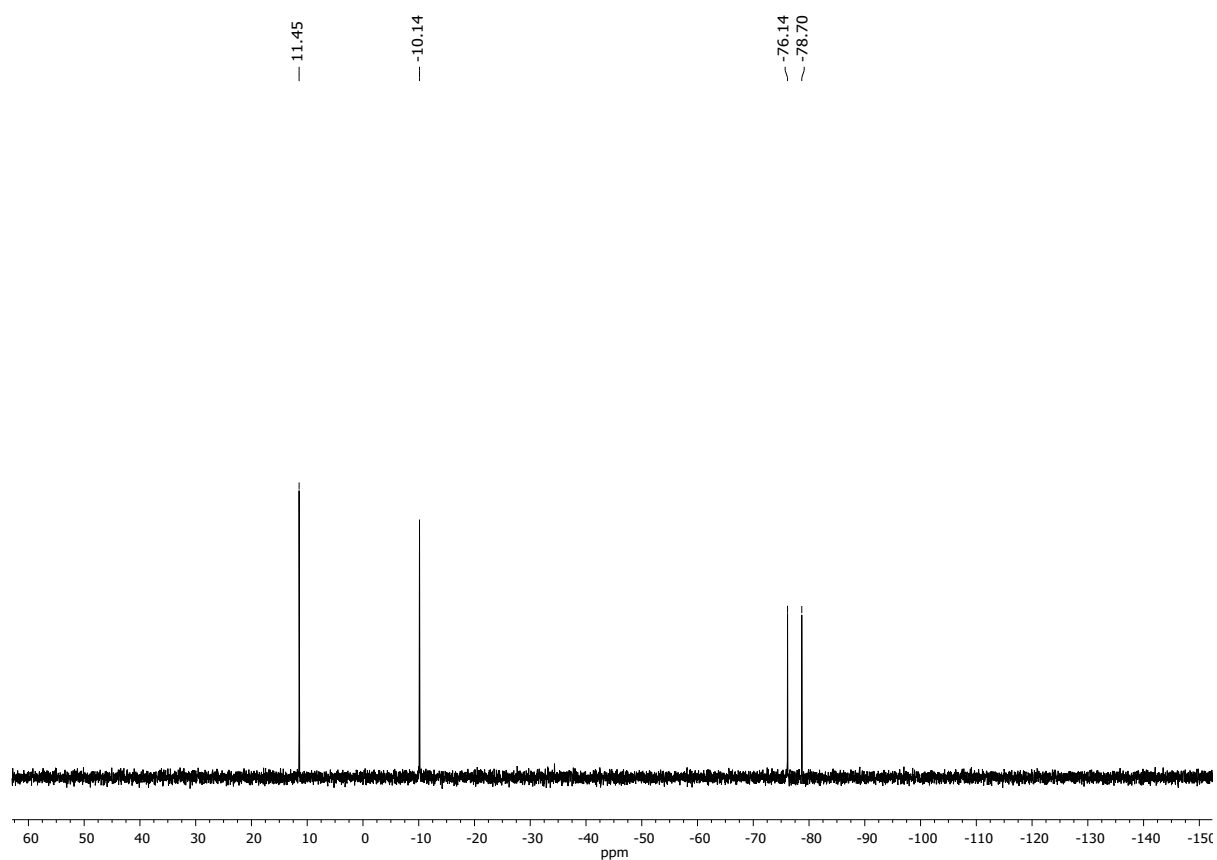
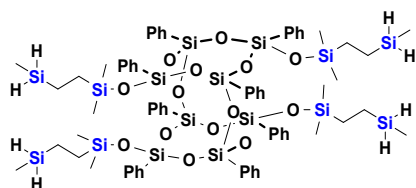


Figure S28 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G0-4D-4H**.

G1-4D-8H



White solid. Isolated Yield 91%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.13$ (t, $J_{\text{H-H}}=4.1$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.03 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 0.30-0.38 (m, 8H, Si- CH_2 -), 0.42-0.49 (m, 8H, Si- CH_2 -), 3.47 (h, $J_{\text{H-H}}= 3.6$ Hz, 4H, $-\text{Si-H}$), 7.11-7.47 (m, 40H, $-\text{Ph}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -8.82$ (Si- CH_3), -0.36 (Si- CH_3), 2.38 (Si- CH_2 -), 12.00 (Si- CH_2 -) 127.61, 129.91, 130.27, 131.76, 133.59, 134.39, 134.46 ($-\text{Ph}$).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 11.18$ ($-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$), -29.37 ($-\text{Si-H}$), -76.07 , -78.69 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3072.10, 3050.82 (C-H phenyl), 2957.14, 2915.36 (C-H), 2124.73 (Si-H), 1593.63, 1429.65 (C=C phenyl), 1251.08 (Si-C), 1128.24, 1104.83, 1052.57 (Si-O-Si), 998.39 (C-H phenyl), 900.99 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{O}_{14}\text{Si}_{16}$ (%): C, 51.34, H, 6.34; found: C, 51.55; H, 6.37.

GPC: $M_w = 1387$; $M_n = 1232$; $D = 1.13$.

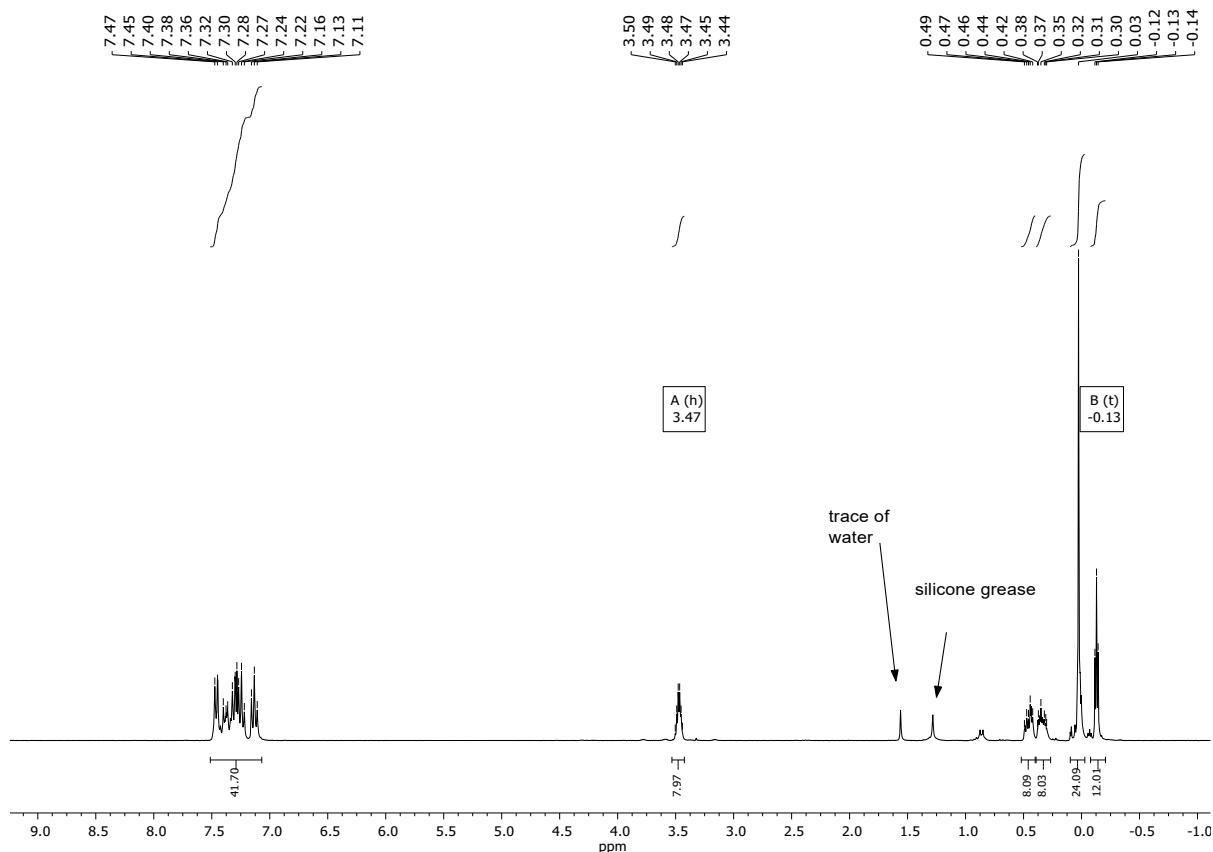


Figure S29 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-4D-8H.

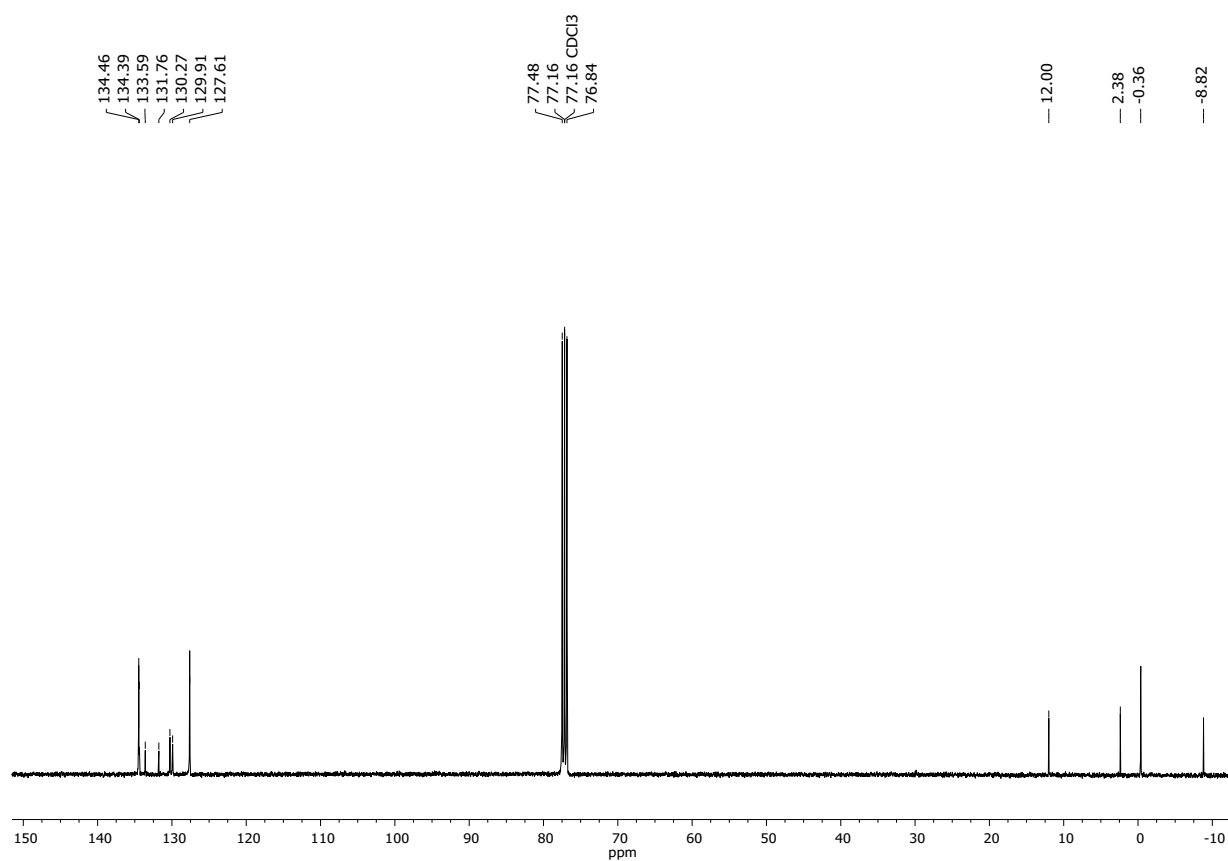


Figure S30 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-4D-8H**.

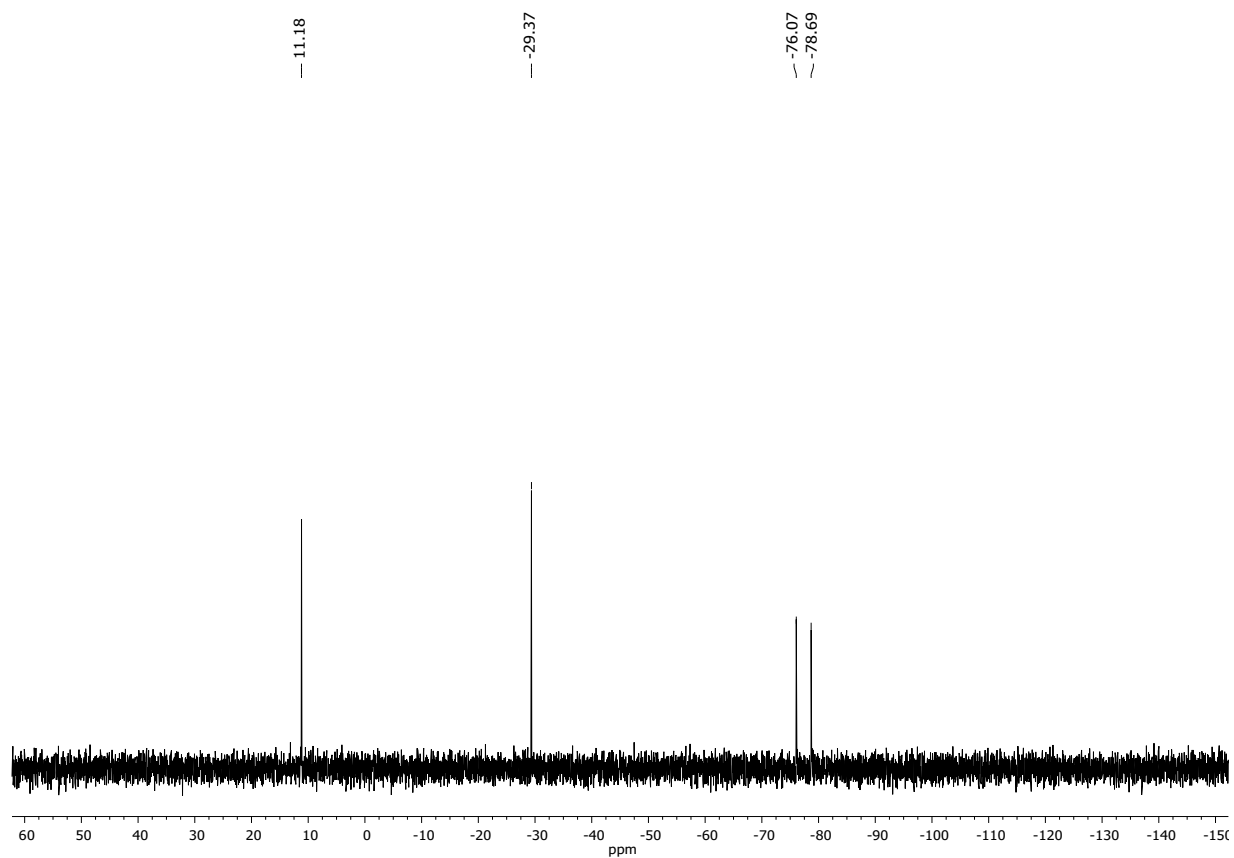
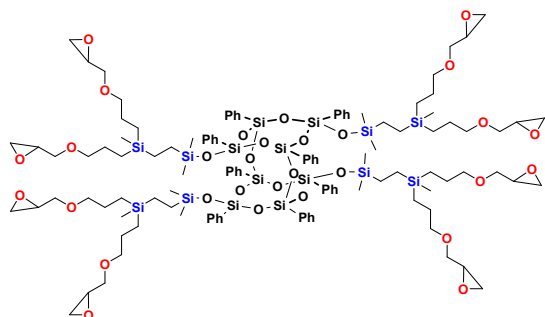


Figure S31 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-4D-8H**.

G1-8D-8epoxy



White waxy solid. Isolated Yield 85%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.34$ (s, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.01 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 0.10-0.26 (m, 32H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 1.36 (dt, $J_{\text{H-H}} = 14.4, 7.1$ Hz, 16H, $-\text{CH}_2-$), 2.58 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.9, 2.6$ Hz, 8H, CH_2-O), 2.77 (t, $J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, 8H, CH_2-O), 3.11 (dt, $J_{\text{H-H}} = 8.5, 4.9$ Hz, 8H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.27-3.36 (m, 24H, CH_2-O), 3.64 (dd, $J_{\text{H-H}} = 11.4, 3.0$ Hz, 8H, CH_2-O), 7.07-7.44 (m, 40H, -Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -6.12$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$), -0.45 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 4.90 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), 8.90 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), 10.30 ($-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 24.02 ($-\text{CH}_2-$), 44.45 (CHO), 50.95 (CHO), 71.51 (OCH_2), 74.61 (CH_2O), 127.55, 127.59, 129.87, 130.27, 131.80, 133.61, 134.31, 134.37 (-Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 11.59$ ($-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$), 5.48 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$), $-76.13, -78.68$ ($-\text{Si}-\text{Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3071.54, 3049.24, 3002.88 (C-H phenyl), 2950.25, 2923.28, 2868.39 (C-H), 1593.28, 1429.79 (C=C phenyl), 1249.94 (Si-C), 1127.10, 1096.83, 1042.86 (Si-O-Si), 997.90 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{116}\text{H}_{180}\text{O}_{30}\text{Si}_{16}$ (%): C, 55.64, H, 7.25; found: C, 55.86; H, 7.28.

GPC: $M_w = 2096$; $M_n = 1819$; $D = 1.15$.

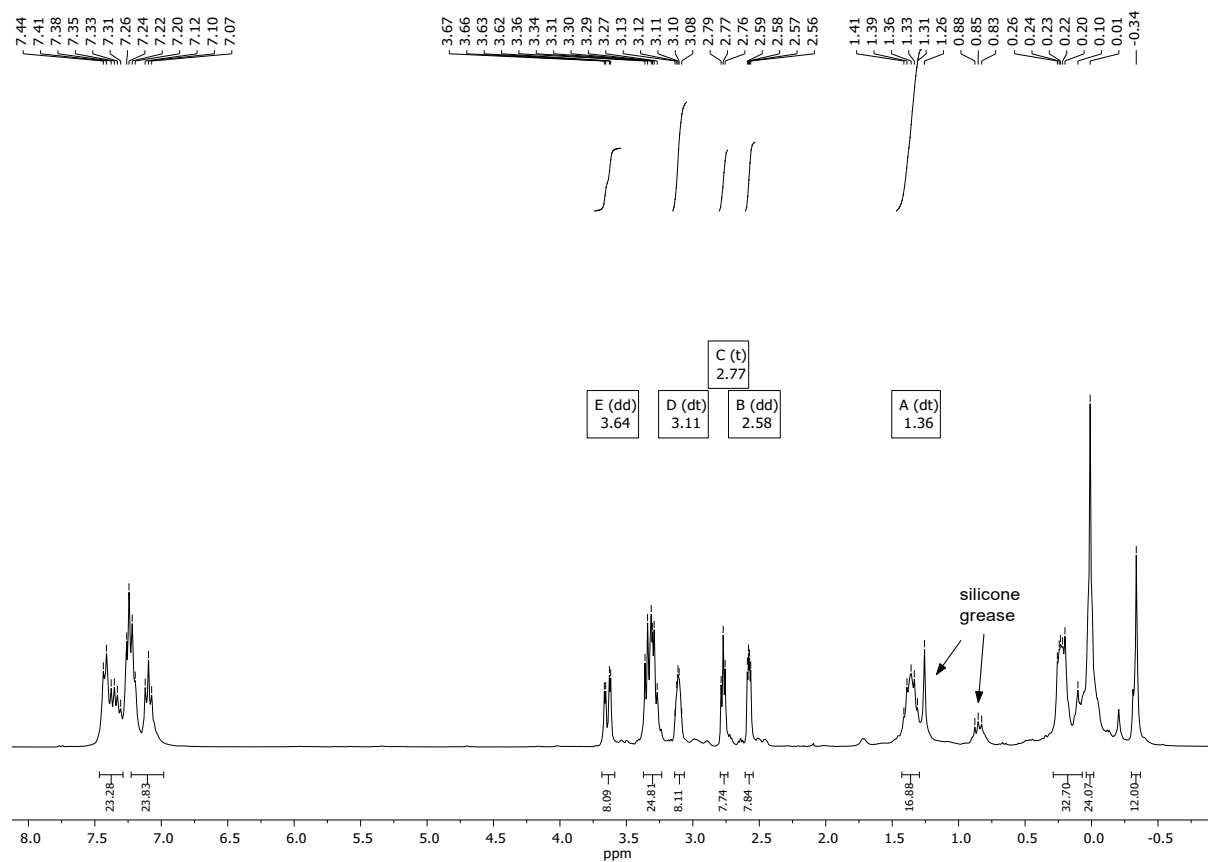


Figure S32 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-8D-8epoxy.

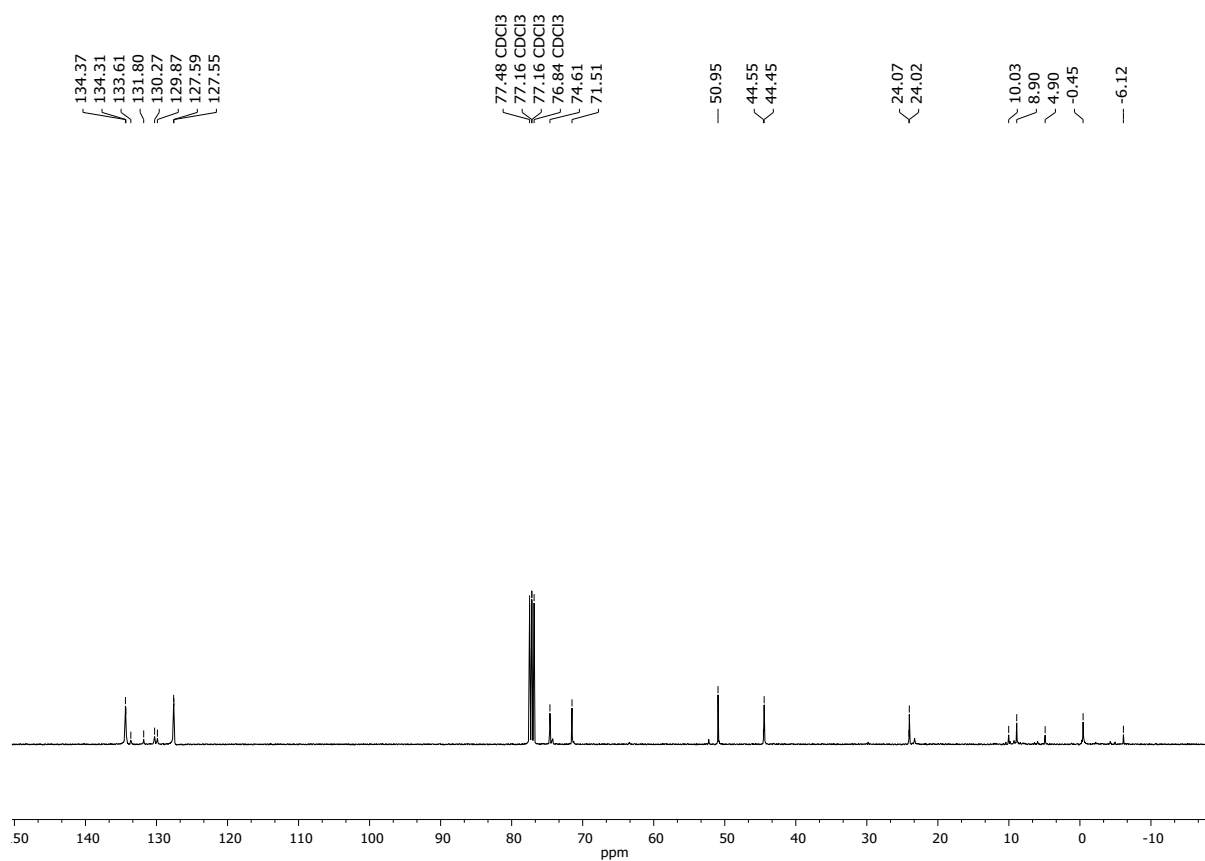


Figure S33 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-8D-8epoxy**.

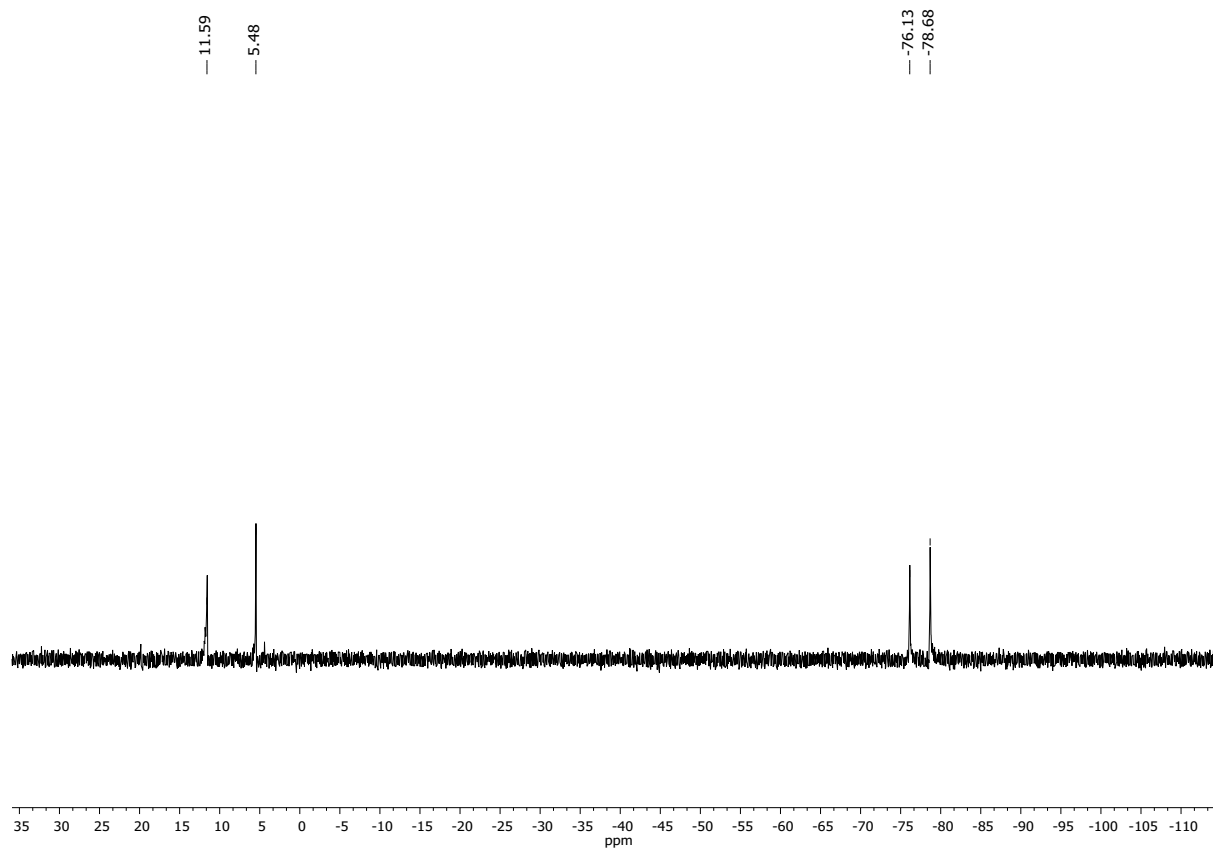
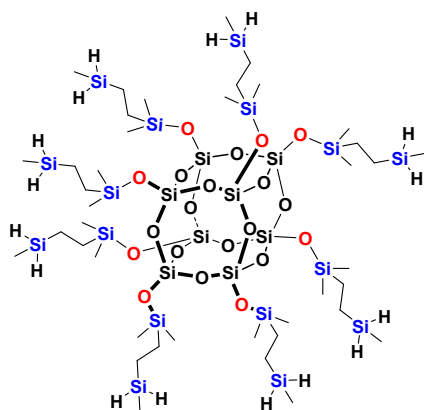


Figure S34 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-8D-8epoxy**.

G1-8T-16H



Viscous oils. Isolated Yield 85%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.14$ (s, 72H, $-\text{CH}_3$), 0.58 (m, 32H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 3.73 (m, 16H, $-\text{Si}-\text{H}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -8.55$ ($\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_3$), -0.74 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 2.25 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), 11.63 (CH_2-Si).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 12.75$ ($-\text{Si}-\text{CH}_3$), -29.14 ($\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2$), -108.92 ($-\text{SiO}_4$, cage).

IR (ATR, cm^{-1}): 2959.91, 2913.95 (C-H), 2124.87 (Si-H), 1251.80 (Si-C), 1137.51, 1072.97, 1053.98 (Si-O-Si), 944.71 (Si-H).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{116}\text{H}_{180}\text{O}_{30}\text{Si}_{16}$ (%): C, 30.11, H, 7.58; found: C, 30.23; H, 7.61.

GPC: $M_w = 1920$; $M_n = 1817$; $D = 1.057$.

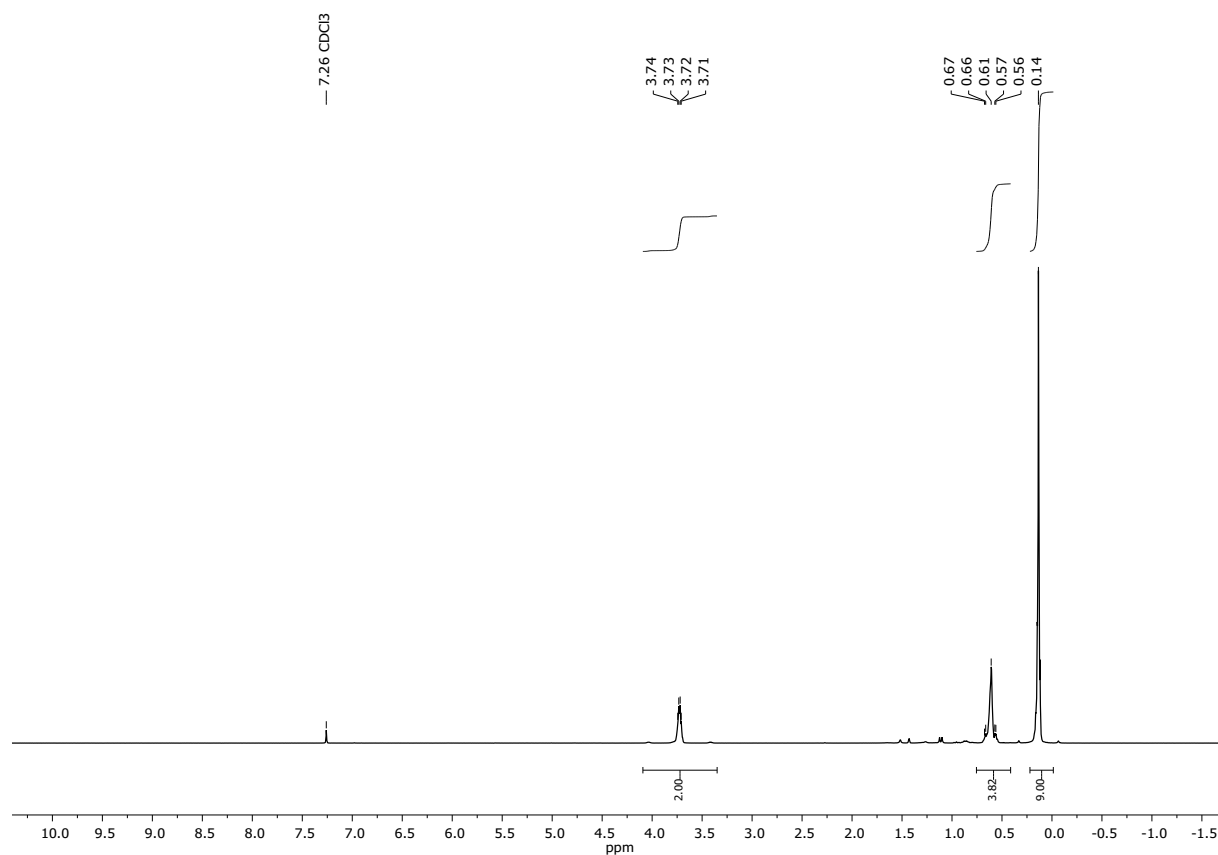


Figure S35 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-8T-16H.

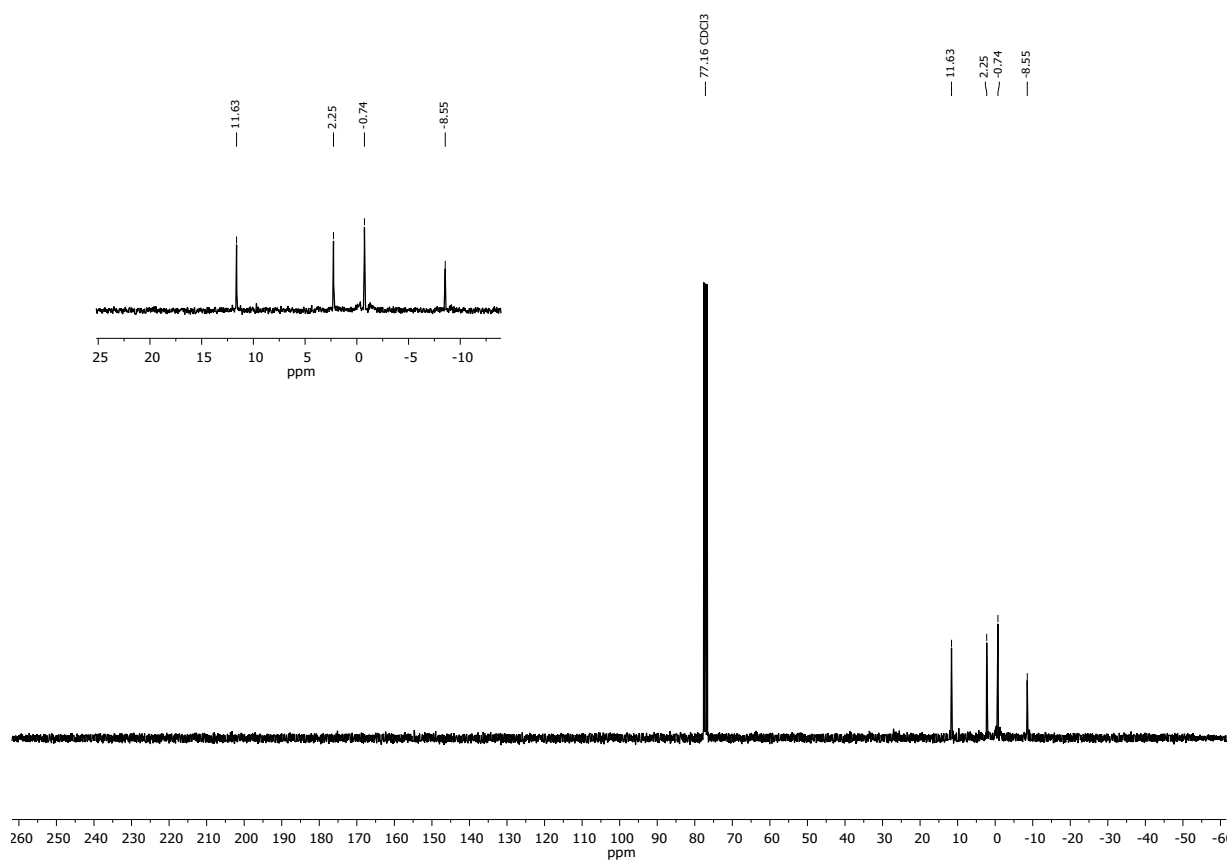


Figure S36 ^{13}C NMR (75.50 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-8T-16H.

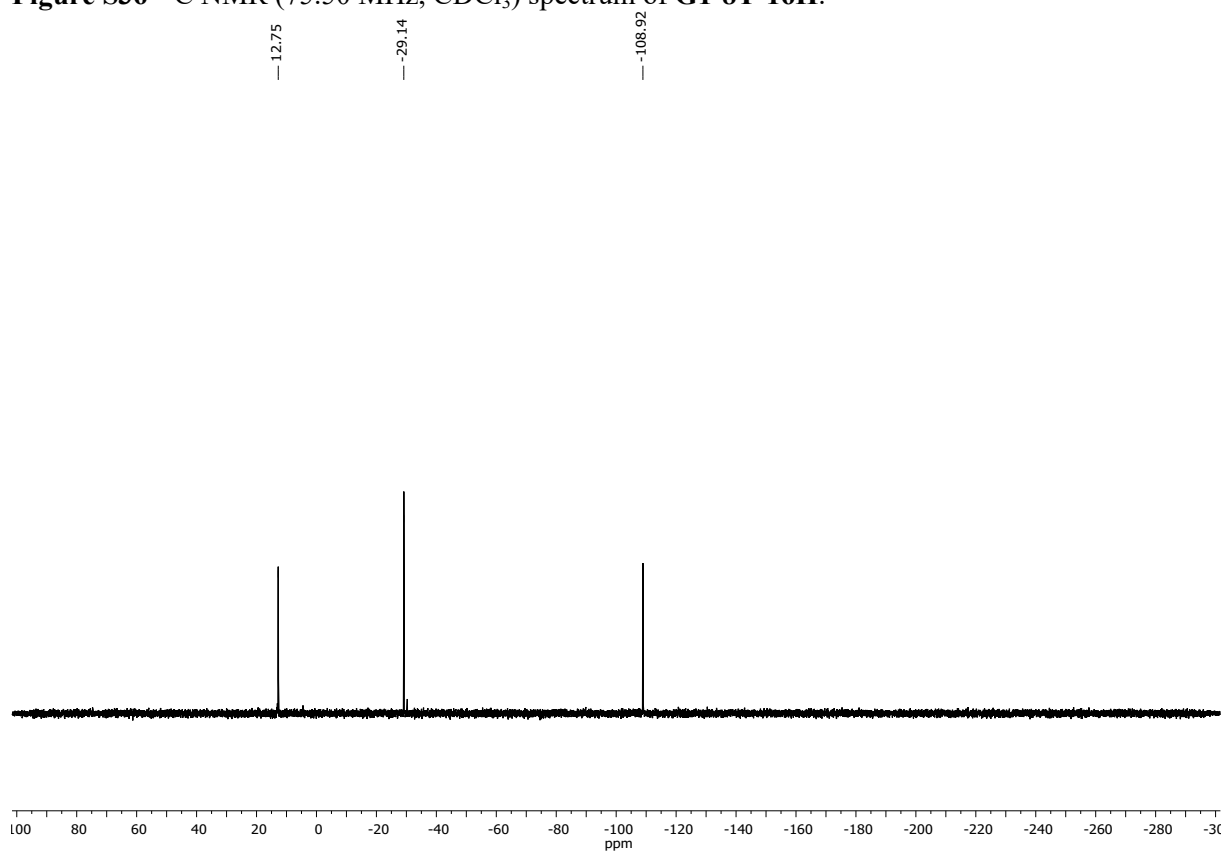
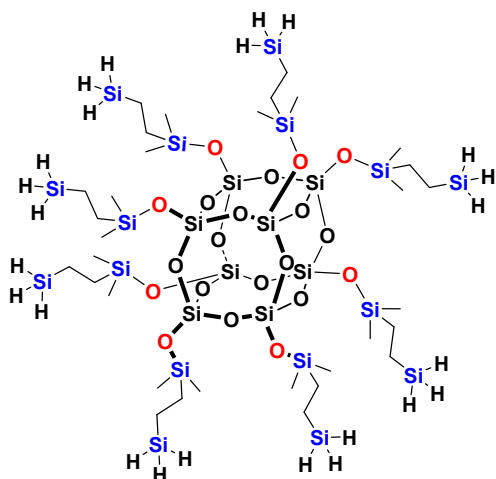


Figure S37 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-8T-16H.

G1-8T-24H



Viscous oils. Isolated Yield 85%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.14 (s, 48H, -CH₃), 0.68 (m, 32H, Si-CH₂-), 3.55 (t, *J*_{H-H} = 3.6 Hz, 24H, -Si-H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -1.85 (H₃Si-CH₂), -0.69 (Si-CH₃), 13.41 (Si-CH₂-).

²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 12.52 (-Si-CH₂), -53.75 (H₃Si-CH₂), -108.99 (-SiO₄, cage).

IR (ATR, cm⁻¹): 2958.98, 2920.74, 2894.91 (C-H), 2143.97 (Si-H), 1253.39 (Si-C), 1139.52, 1072.63, 1055.82 (Si-O-Si), 922.13 (Si-H).

EA: Anal. calcd for C₁₁₆H₁₈₀O₃₀Si₁₆ (%): C, 25.91, H, 7.07; found: C, 26.01; H, 7.07.

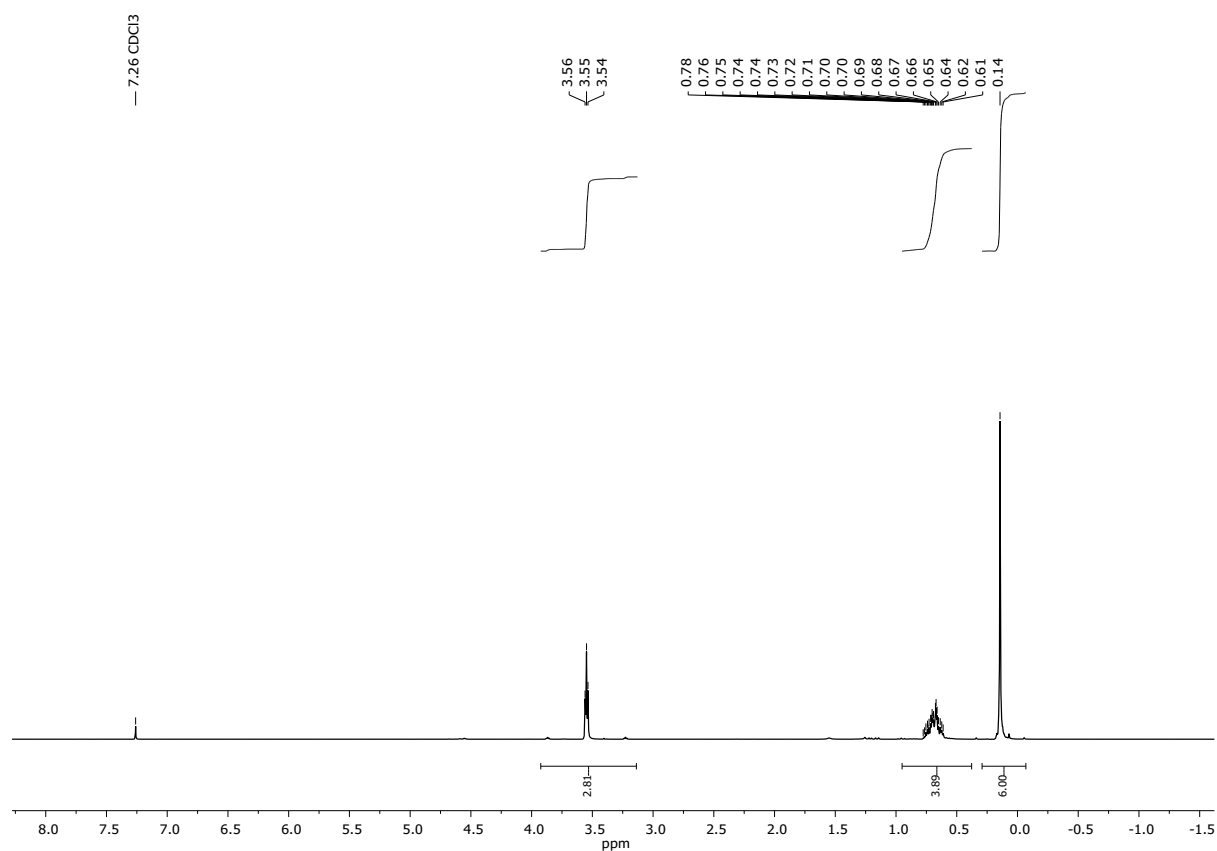


Figure S38 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-8T-24H.

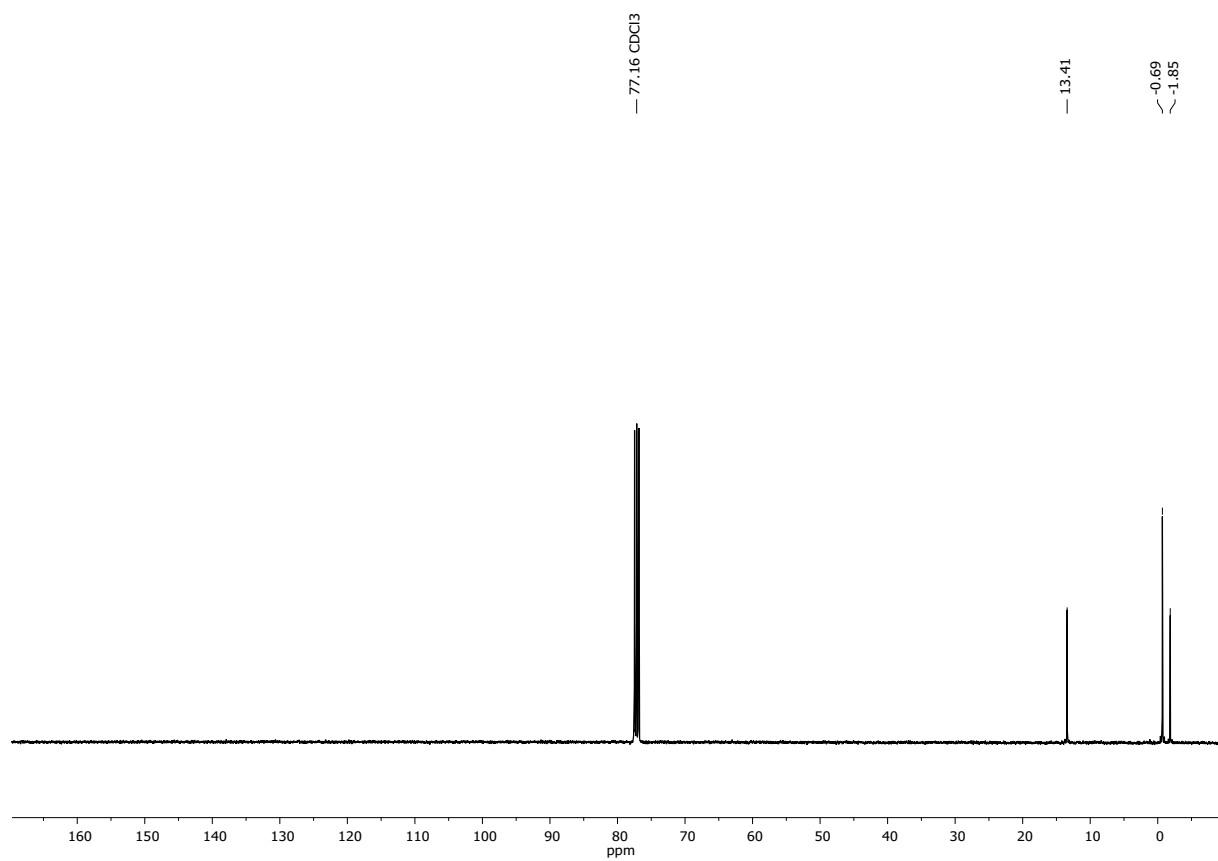


Figure S39 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-8T-24H**.

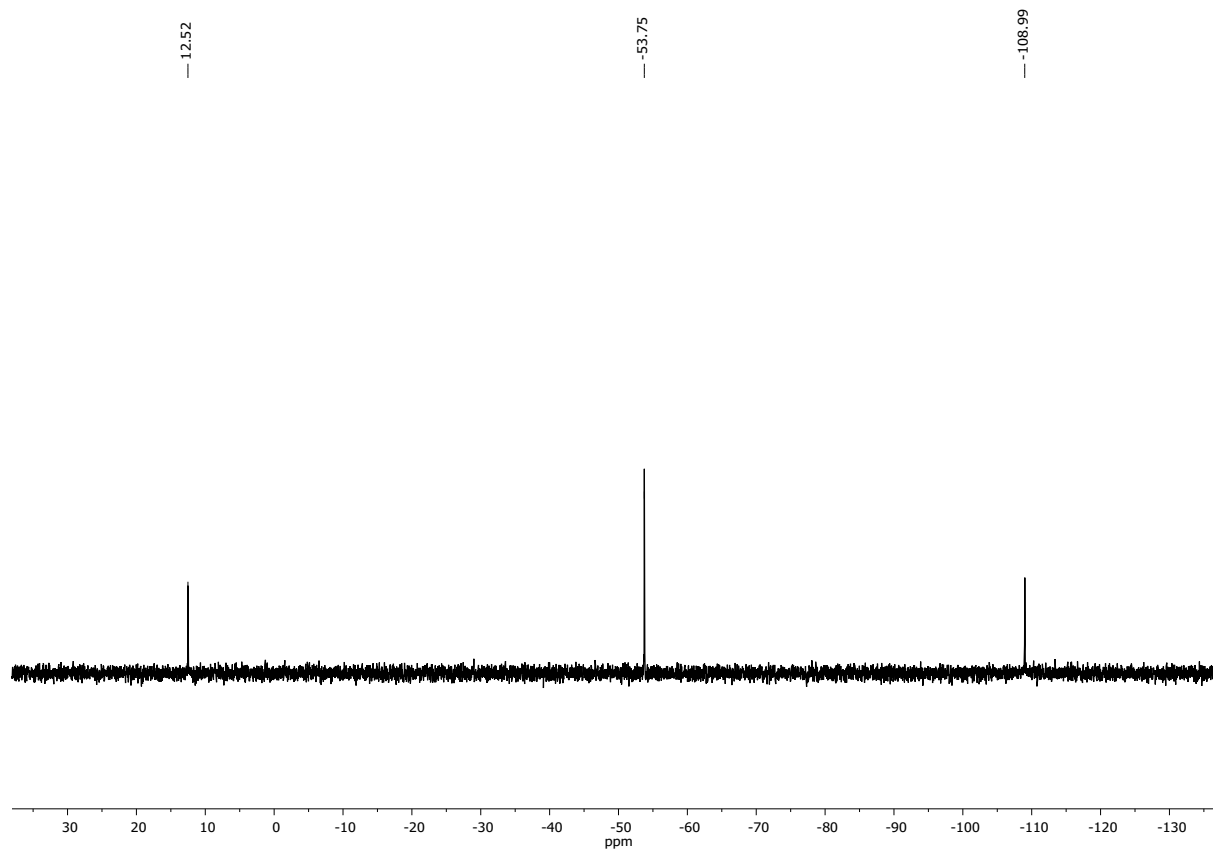
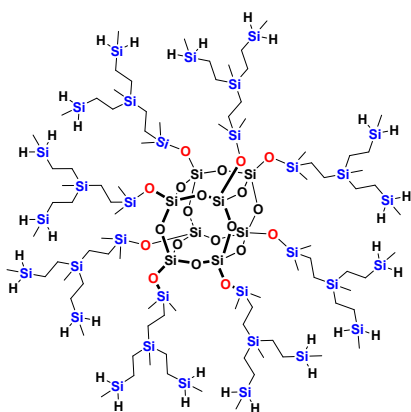


Figure S40 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-8T-24H**.

G2-16T-32H



Viscous oils. Isolated Yield 77% for mixture of hydrosilylation besides products.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.13\text{-}0.06$ (SiCH_3), 1.26-0.43 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}$), 3.74 (m, SiH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -8.52, -8.42, -8.37, -7.37, -7.17, -7.10, -6.84, -6.81, -6.77, -6.66, -6.33, -6.23, -6.15, -1.63, -1.26, -0.88, -0.82, -0.75, -0.29, 0.13, 0.18, 0.89, 3.24, 3.60, 3.68, 3.81, 3.88, 4.05, 4.14, 4.16, 4.23, 4.31, 5.50, 5.59, 6.52, 6.57, 6.62, 6.85, 7.00, 9.51, 9.68, 9.89, 10.03, 10.54, 10.56, 10.59, 10.74, 10.81, 11.28$.

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 12.84$ (SiCH_3)₂, 7.88 (Si-O-Si), -2.49, -3.26, -3.53, -3.67, -3.88, -4.19, -4.39, -4.42, -4.83 (SiCH_2 , $\text{SiCH}(\text{CH}_3)$, SiCH_3), -29.24, -29.68 (RSiH_2), -108.84 (SiO_4 cage).

IR (ATR, cm^{-1}): 2957.31, 2907.82, 2882.15 (C-H), 2123.32 (Si-H), 1250.59 (Si-C), 1174.87, 1135.11, 1078.02, 1053.84 (Si-O-Si), 944.71 (Si-H).

GPC: $M_w = 2801$; $M_n = 2678$; $D = 1.046$.

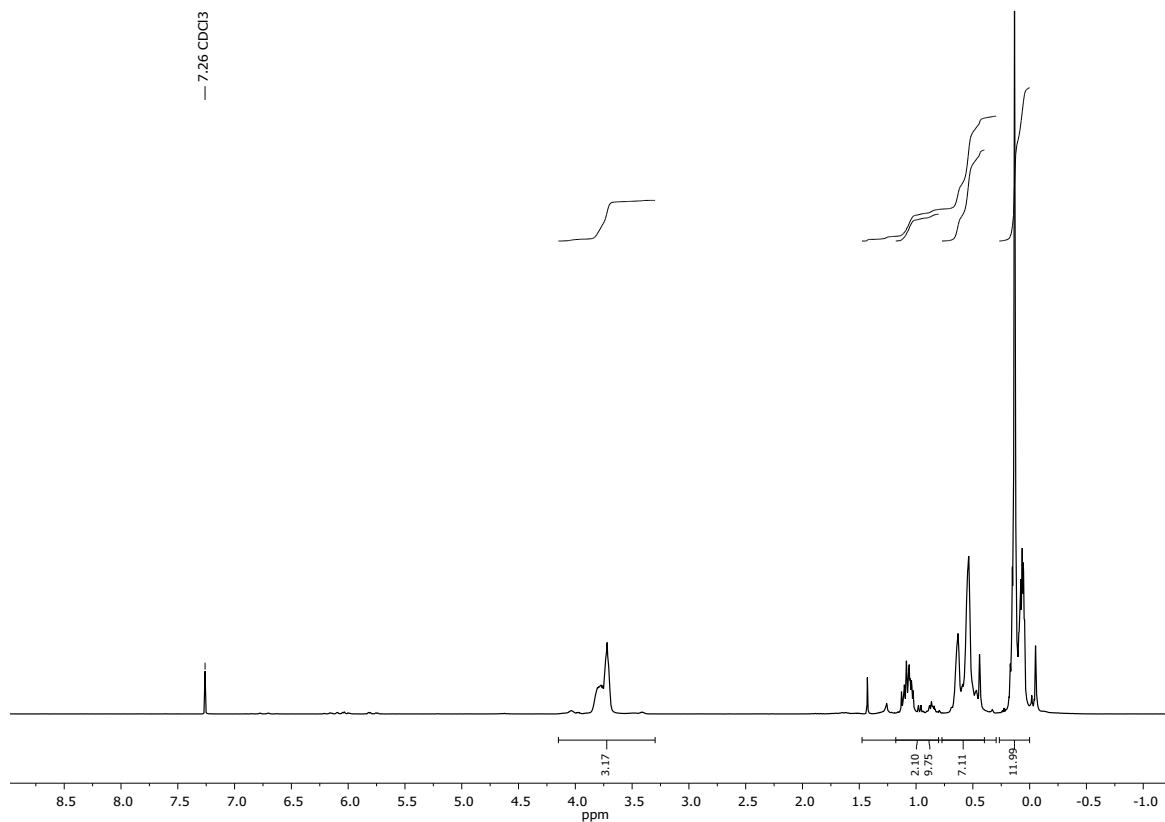


Figure S41 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G2-16T-32H.

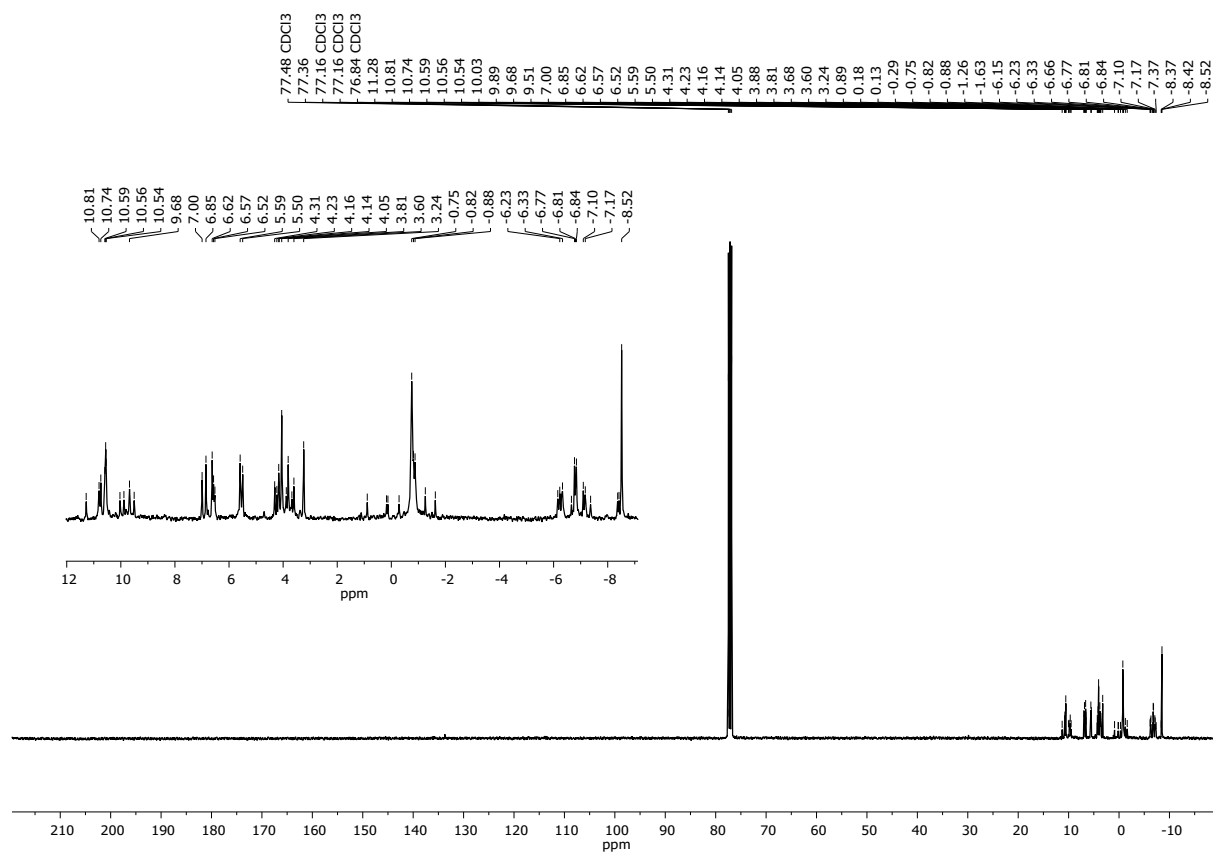


Figure S 42 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of G2-16T-32H.

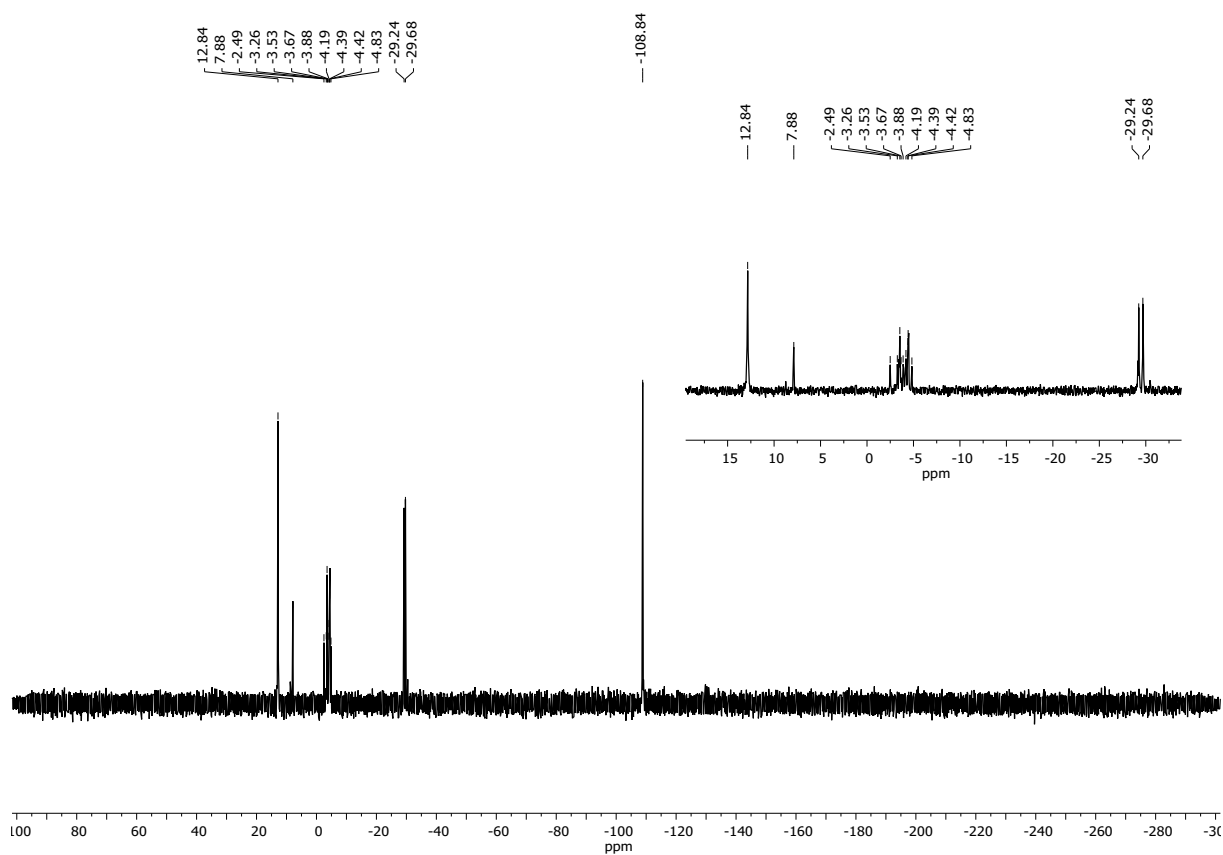
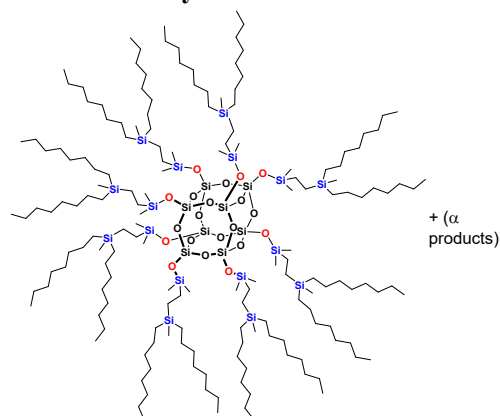


Figure S43 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of G2-16T-32H.

G1-16T-16octyl



Viscous oils. Isolated Yield 91% for mixture of hydrosilylation besides products (13% of the α -isomer - based on methyl integration at the SiCH₃ group)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.08 (s, -SiCH₃, β isomer), -0.05 (s, -SiCH₃, α isomer), 0.13 (s, Si(CH₃)₂), 0.36-0.50 (m, Si-CH₂-), 0.88 (t, -CH₃), 1.27 (s, CH₂₀octyl).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -3.71, 6.47 (α isomer), -5.47 (Si-CH₃), -0.09 (Si-CH₃), 5.01 (Si-CH₂-), 9.76 (Si-CH₂-), 13.49, 14.28, 22.88, 24.09, 29.51, 32.15, 34.05 (CH₂).

²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 12.95 (-Si(CH₃)₂), 4.75 (SiCH₃, β isomer), 4.15 (SiCH₃, α isomer), -108.72 (SiO₄ cage).

IR (ATR, cm⁻¹): 2955.68, 2919.98, 2872.36, 2852.40 (C-H), 1250.69 (Si-C), 1134.43, 1077.66, 1051.30 (Si-O-Si).

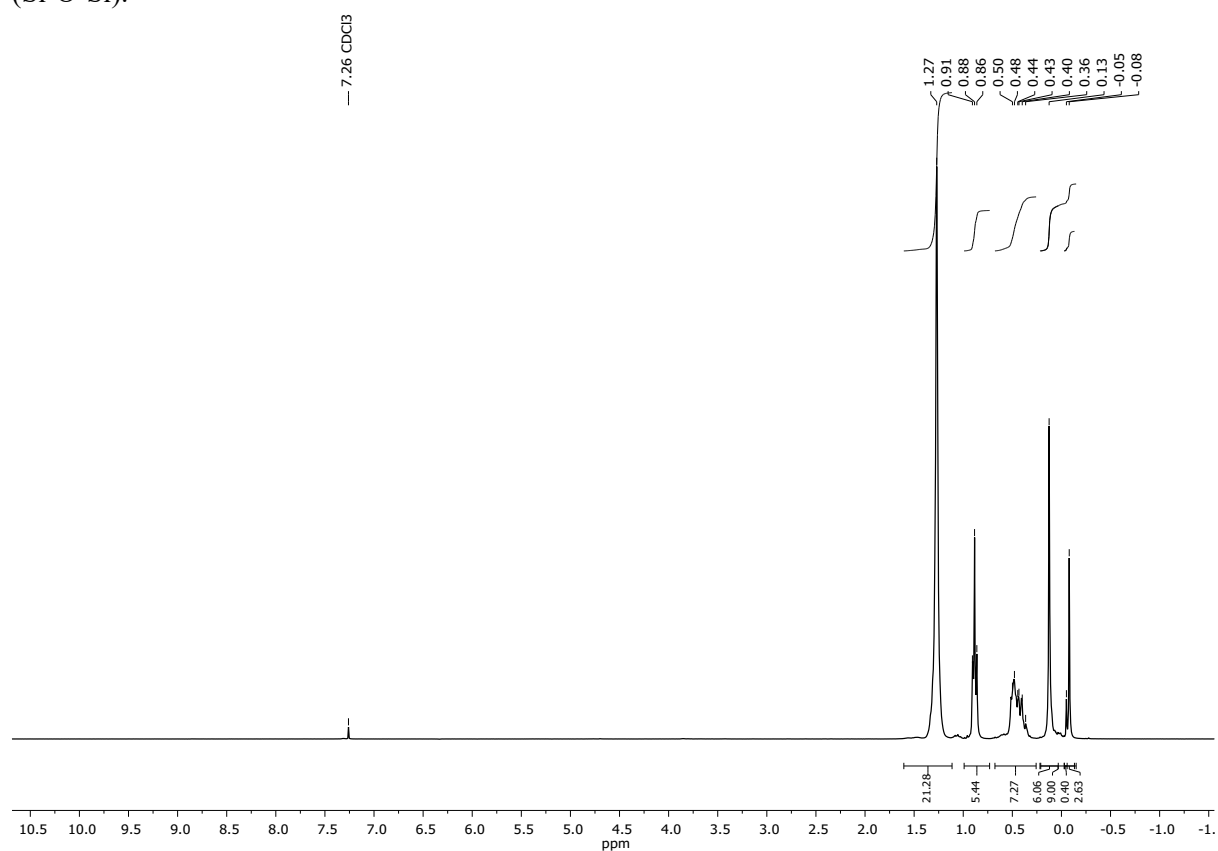


Figure S44 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-16T-16octyl.

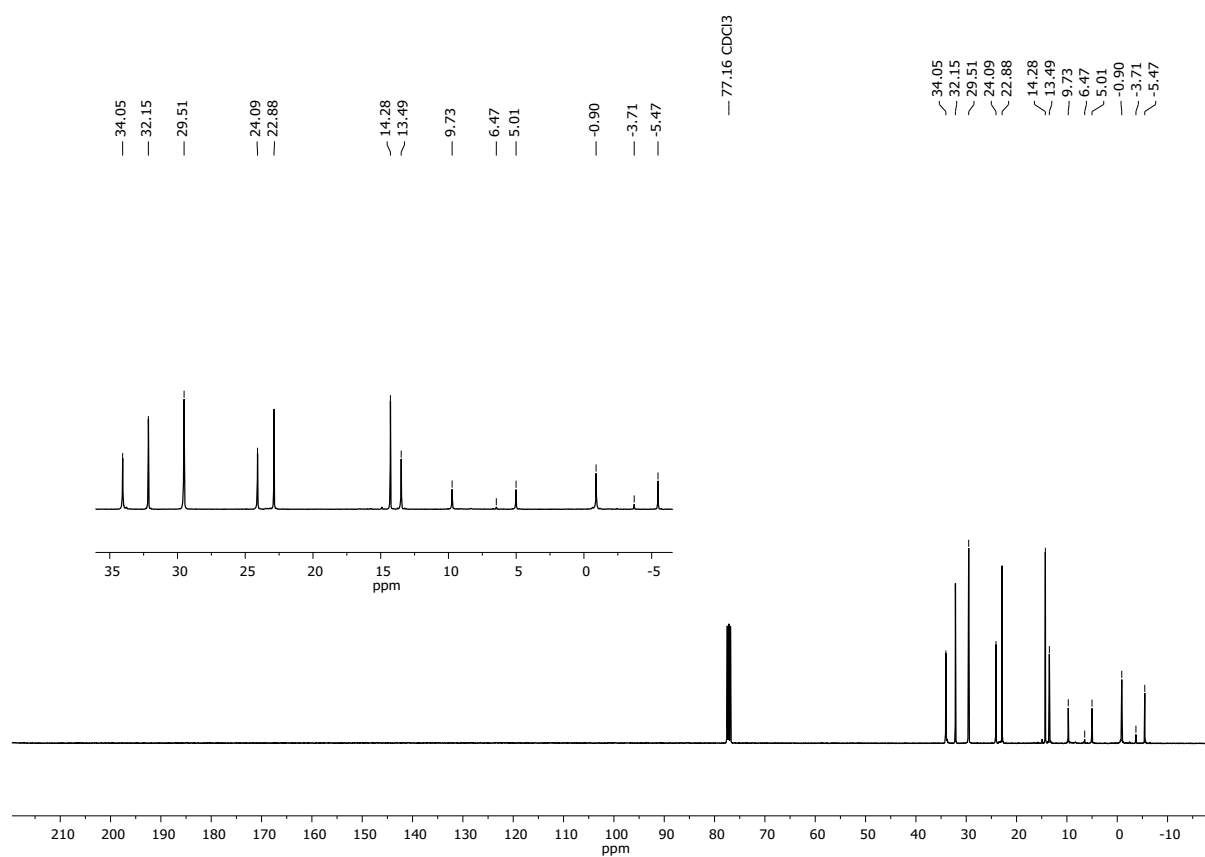


Figure S45 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-16T-16octyl**.

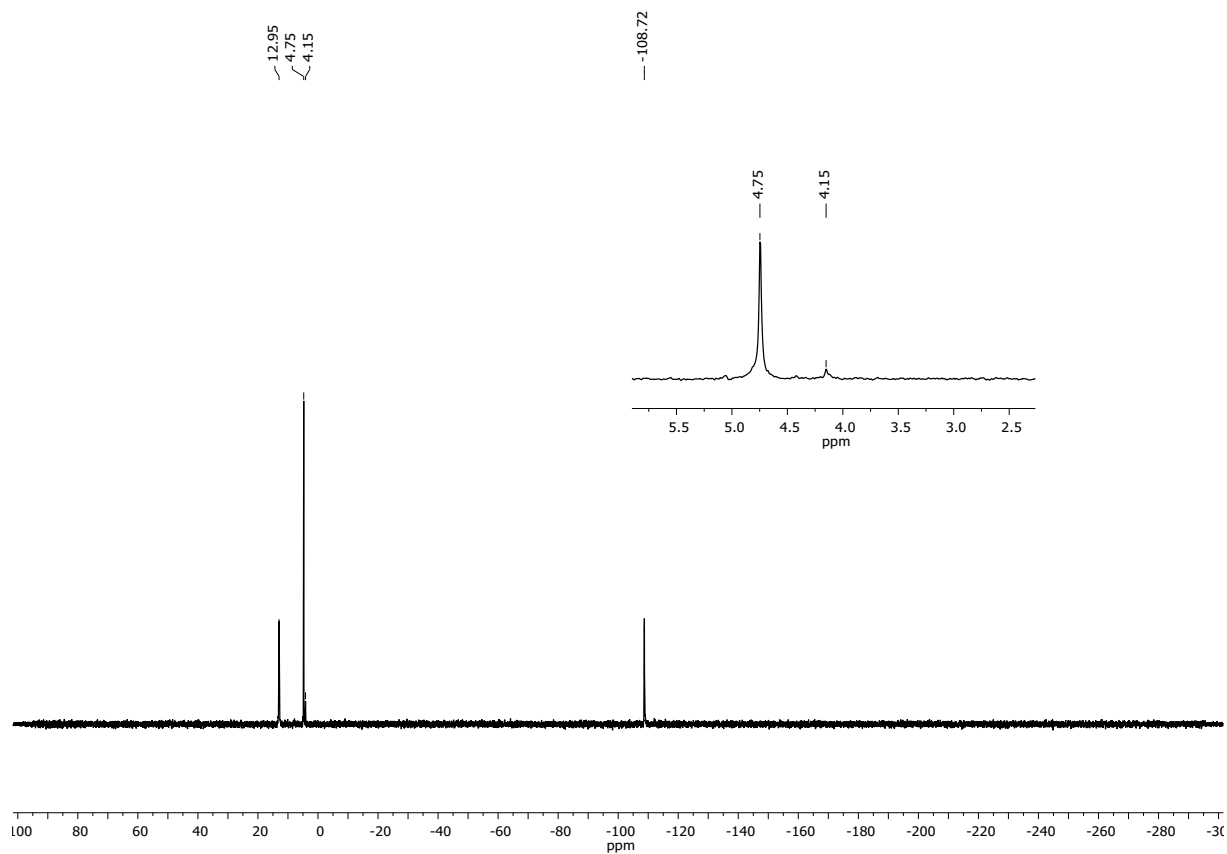
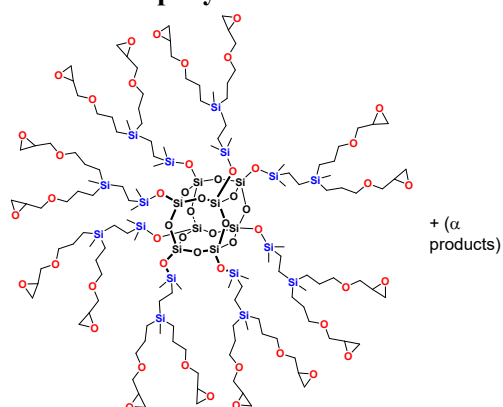


Figure S46 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-16T-16octyl**.

G1-16T-16epoxy



Viscous oils. Isolated Yield 88% for mixture of hydrosilylation besides products.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.06$ (s, $-\text{SiCH}_3$), 0.10 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.38-0.55 (m, SiCH_2), 1.44-1.63 (m, Si-CH_2-), 2.58 (m, $\text{CH}_{\text{oxirane}}$), 2.77 (m, $\text{CH}_{\text{oxirane}}$), 3.06-3.18 (m, $\text{CH}_{\text{oxirane}}$), 3.30-3.51 (m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.68 (dd, $J_{\text{H-H}} = 11.5, 3.0$ Hz, O-CH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -5.73, -0.96, 4.77, 9.09, 9.15, 9.55, 23.54, 24.14, 44.36, 50.87, 50.93, 71.53, 74.58$.

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 13.06$ ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.87 (SiCH_3CH_2 , β isomer), 4.77 (SiCH_3CH , α isomer), -108.81 (SiO_4 cage).

IR (ATR, cm^{-1}): 2996.17, 2953.34, 2953.14, 2870.45 (C-H), 1251.01 (Si-C), 1134.17, 1074.61, 1049.68 (Si-O-Si).

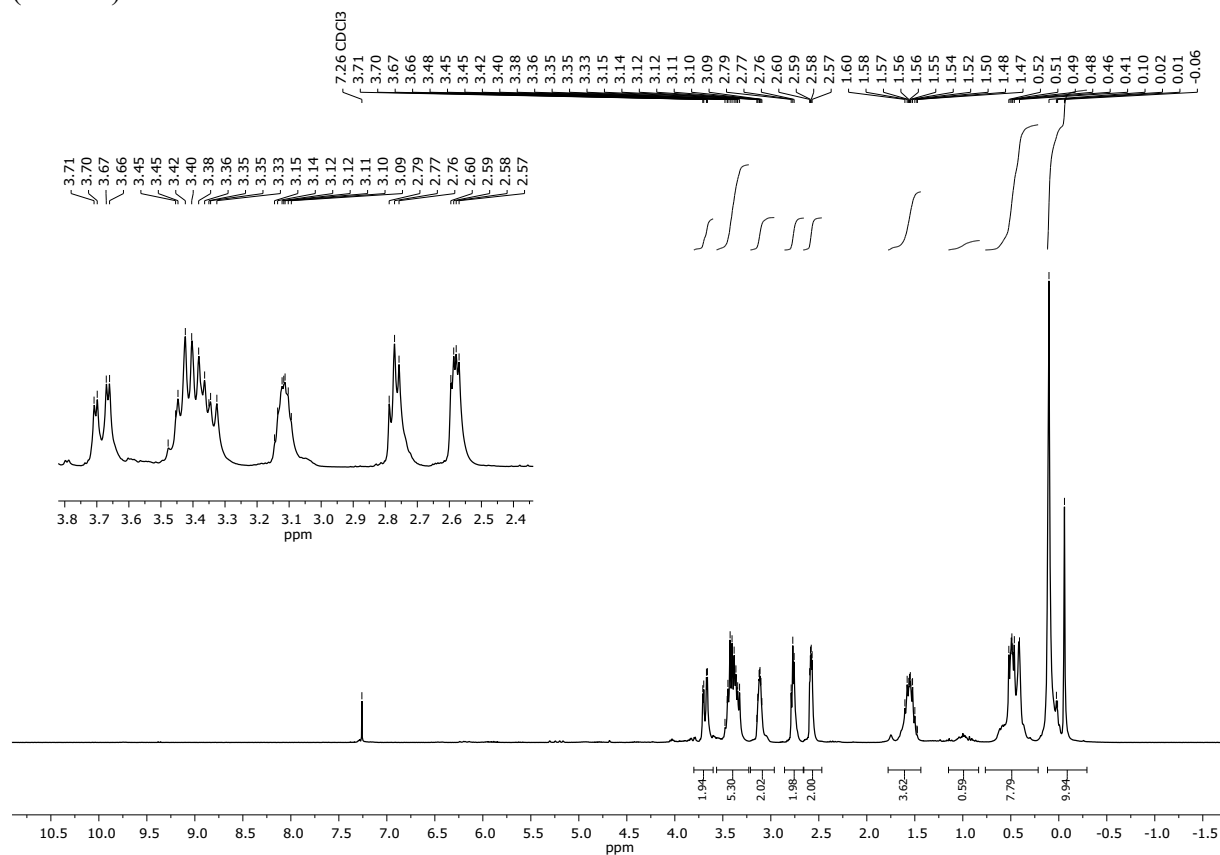


Figure S47 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-16T-16epoxy**.

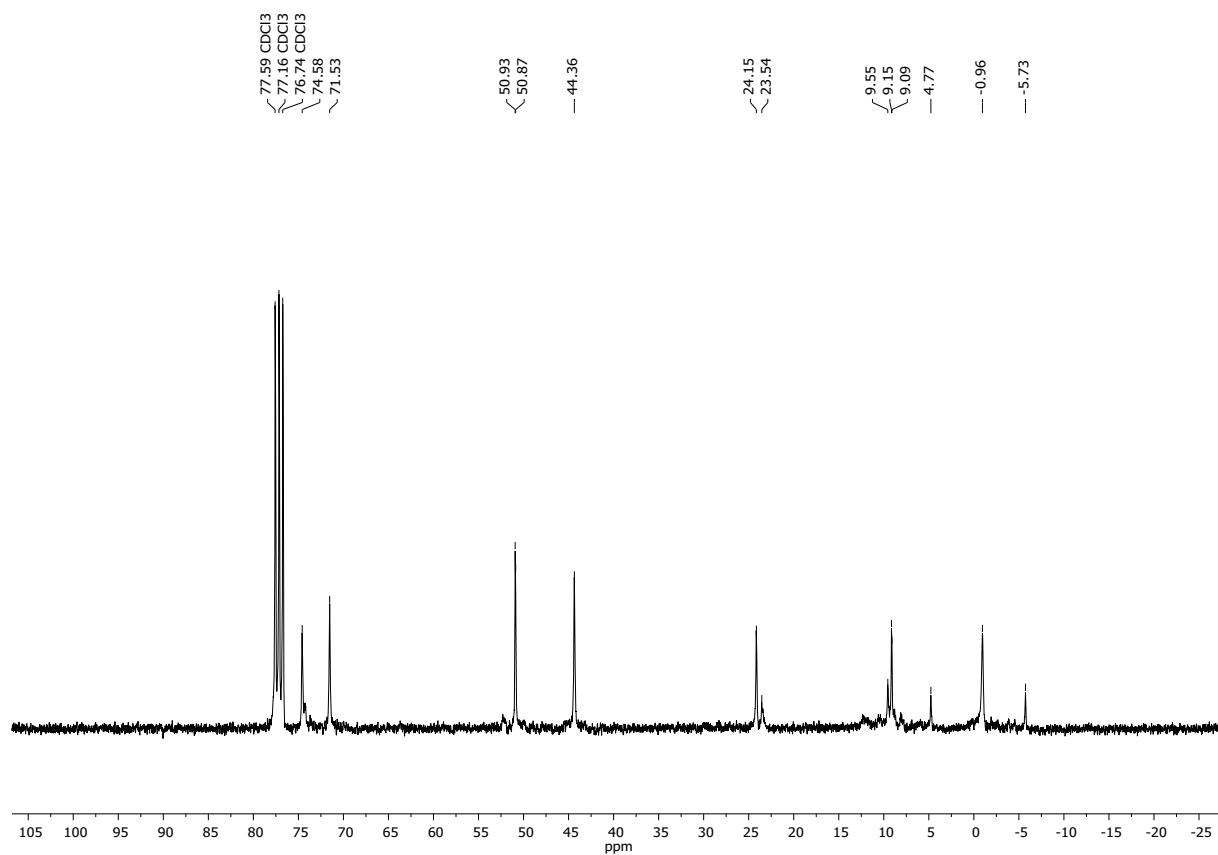


Figure S48 ¹³C NMR (75.50 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-16T-16epoxy.

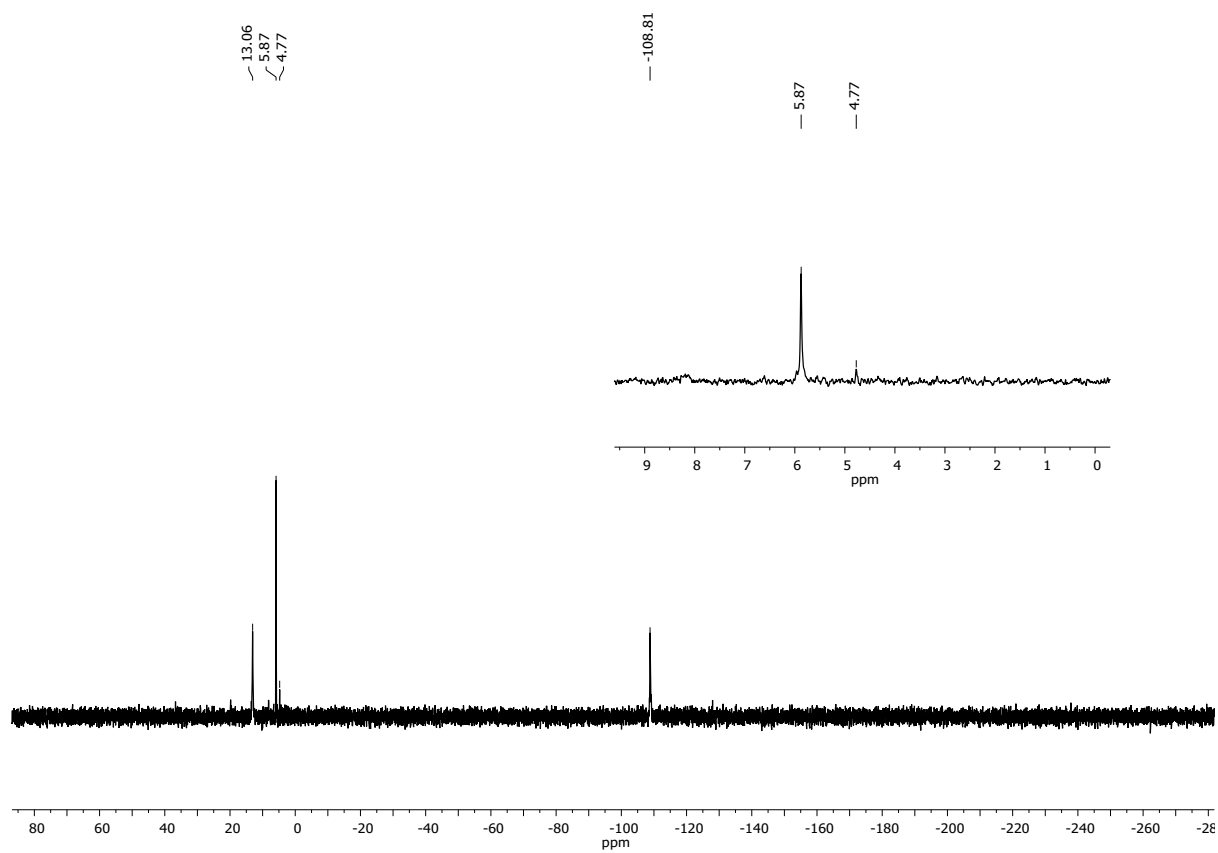


Figure S49 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-16T-16epoxy.

6. Additional information and NMR spectra

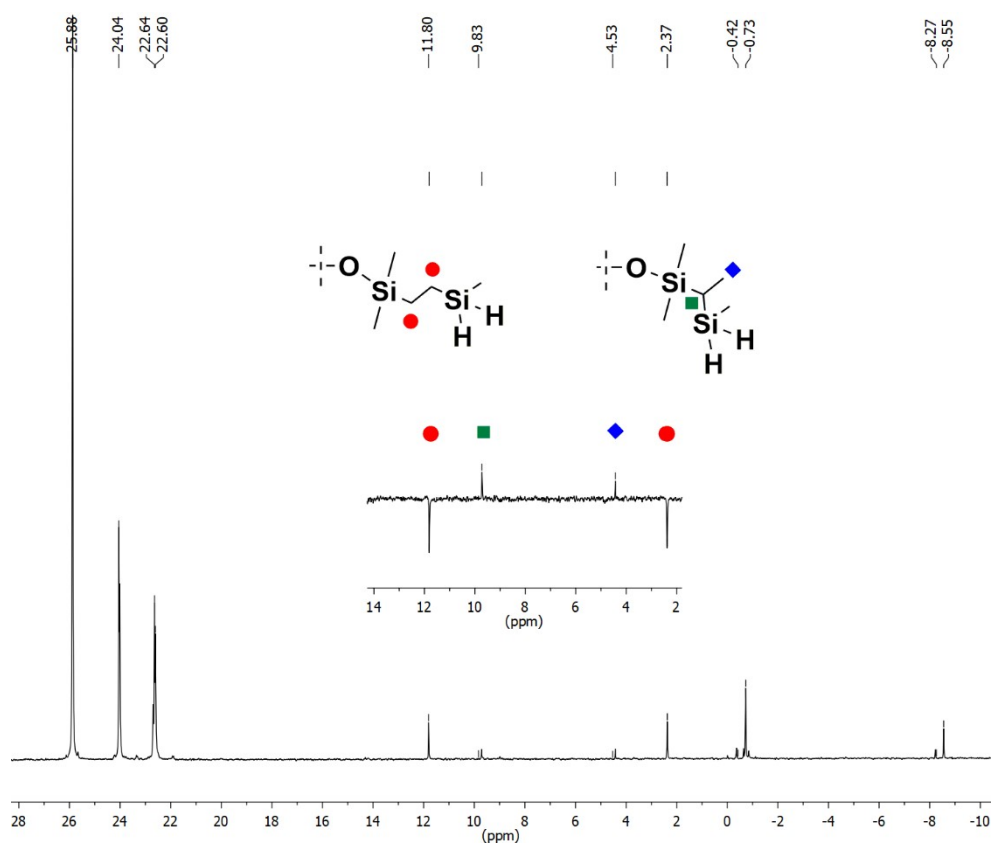


Figure S50 ^{13}C NMR (75.50 MHz, CDCl_3) spectrum of mixture of two products: **G1-1iBuOSi-2H- β** and **G1-1iBuOSi-2H- α** . Inset: DEPT-135 (101 MHz, CDCl_3) spectrum.

Procedure for the one-pot synthesis of dendritic systems with octa- T_8 silsesquioxane core through hydrosilylation followed by reduction reaction with using octakis(dimethylsiloxy)silsesquioxane and trichlorovinylsilane

The reaction was carried out in an oven-dried Schlenk-type reactor under argon atmosphere. To a mixture prepared from 1g (0.982 mmol) of octakis(dimethylsiloxy)silsesquioxane and 10 mL of anhydrous toluene, 1.15 mL (9.04 mmol) of trichlorovinylsilane was added at room temperature. To the prepared mixture of reagents Karstedt's complex was added (9 μL , 10^{-4} mol Pt/ mol SiH), reaction vessel was closed and heated at 95°C with stirring. The reaction was monitored with FT-IR spectroscopy, by following the band originating from SiH units (2141 cm^{-1}). After the complete conversion of hydrosilyl units, the reaction was cooled down, then the toluene and an excess of chlorosilane were evaporated under reduced pressure. Obtained oil was dissolved in 20 mL of anhydrous toluene, and then 5.3 mL of Red-Al[®] sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminum hydride solution was added dropwise and the reaction was stirred overnight at room temperature. The resulting mixture was added to 2-propanol and stirred for 30 minutes. After that, the solvents and volatile liquids were evaporated under reduced pressure. The product was extracted from the resulting mixture with *n*-hexane and then filtered through a celite/silica gel column. Evaporation of *n*-hexane led to the formation of transparent oil. Yield 84%. NMR analysis revealed the existence of two isomers: $\beta : \alpha = 64 : 36$ – on the basis on ^1H NMR integrals.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.14, 0.17$ ($-\text{SiCH}_3$), 0.69 (m, β isomer $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ and α isomer $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}$), 1.15 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5\text{ Hz}$, 1H, α isomer $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}$), 3.55 (m, SiH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -1.85$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$), -1.25 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiH}_3$), -0.71 (SiCH_3), 0.58 (SiCH_3), 11.05 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}$), 13.42 (SiCH_2).

^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 12.99$ - 12.42 (OSiCH_2 , $\text{OSiCH}(\text{CH}_3)$), -53.74 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$), -54.64 ($\text{OSiCH}(\text{CH}_3)\text{SiH}_3$), -108.96 - 109.25 (SiO_4 cage).

IR (ATR, cm^{-1}): 2961.33, 2893.98 (C-H), 1256.70 (Si-C), 1144.13, 1077.20, 1057.72 1004.77 (Si-O-Si).

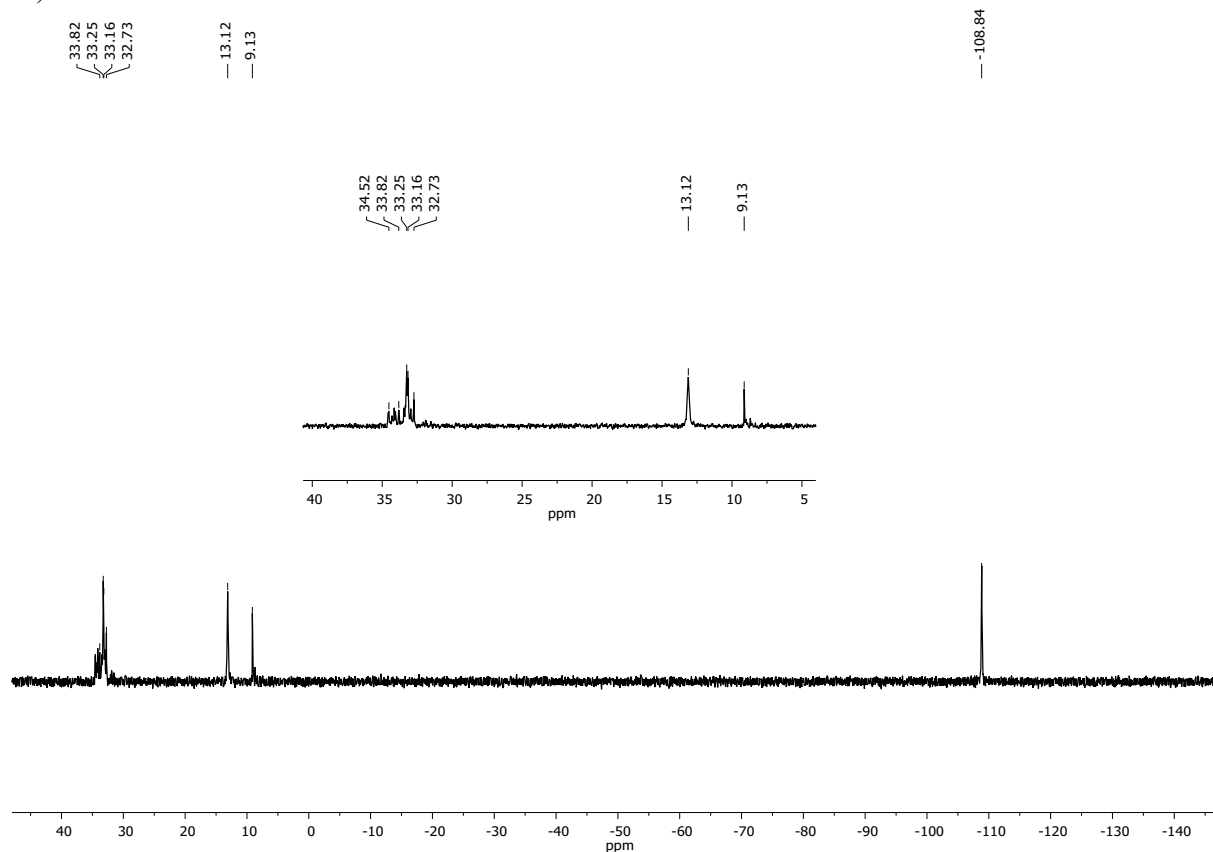


Figure S51 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of mixture of chlorinated products (**G1-8T-24Cl-mix**) obtained by the reaction of octakis(dimethylsiloxy)silsesquioxane with trichlorovinylsilane *via* hydrosilylation reaction.

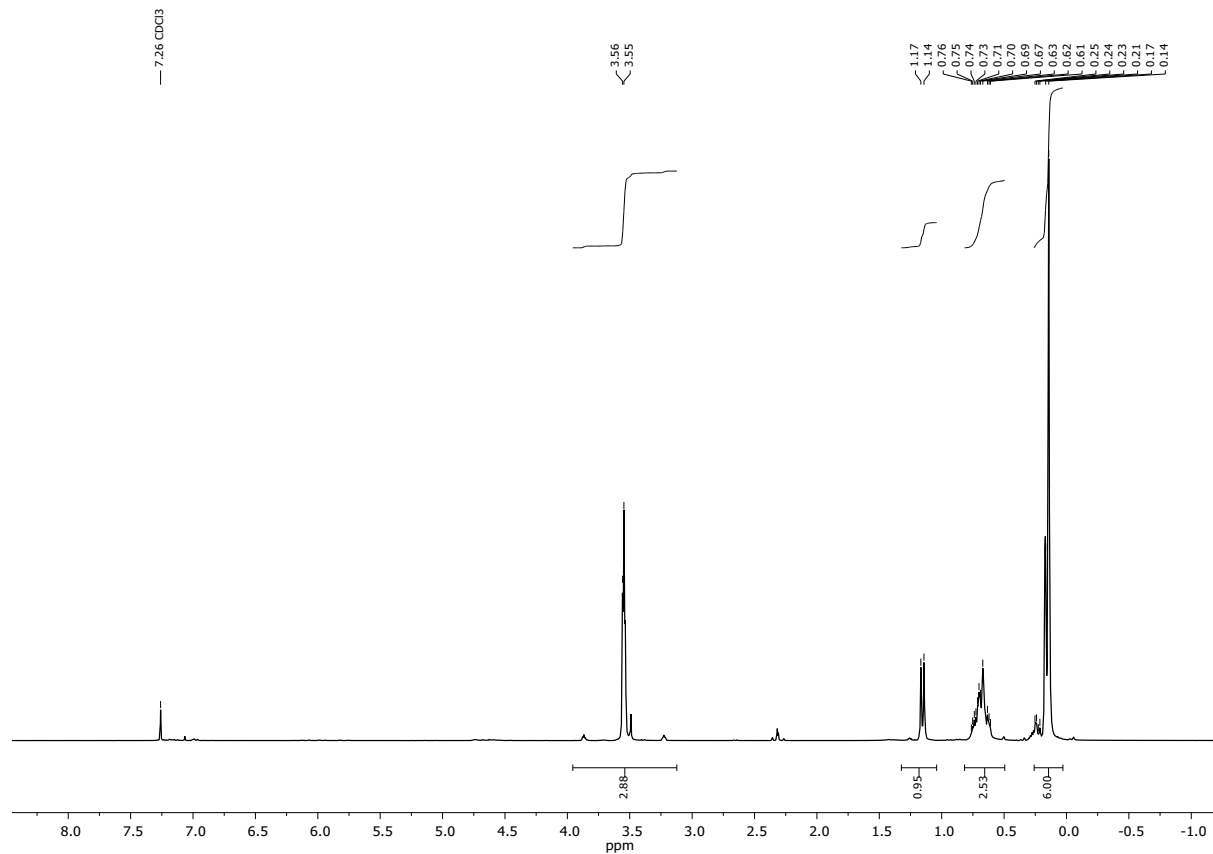


Figure S52 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of mixture of hydrogen derivative products (**G1-8T-24H-mix**) obtained by the reduction.

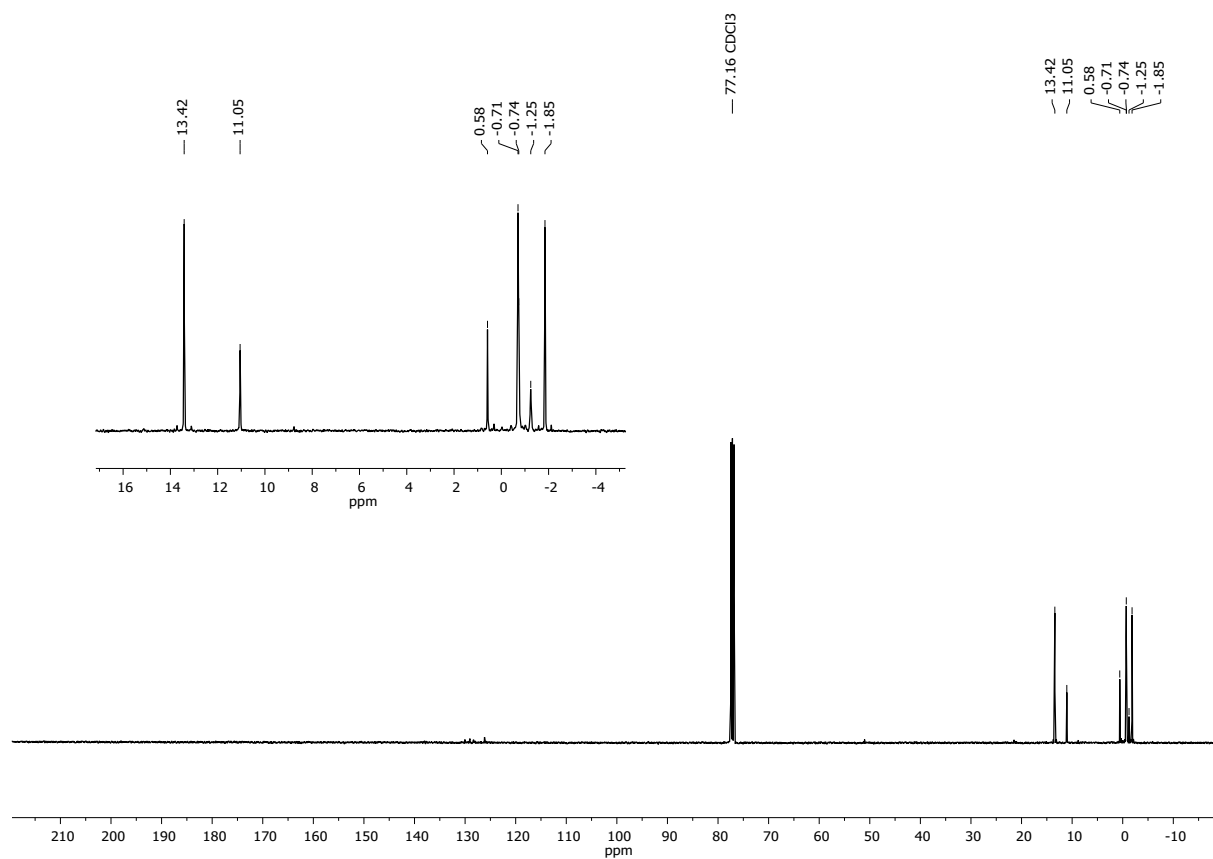


Figure S53 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of mixture of hydrogen derivative products (G1-8T-24H-mix) obtained by the reduction.

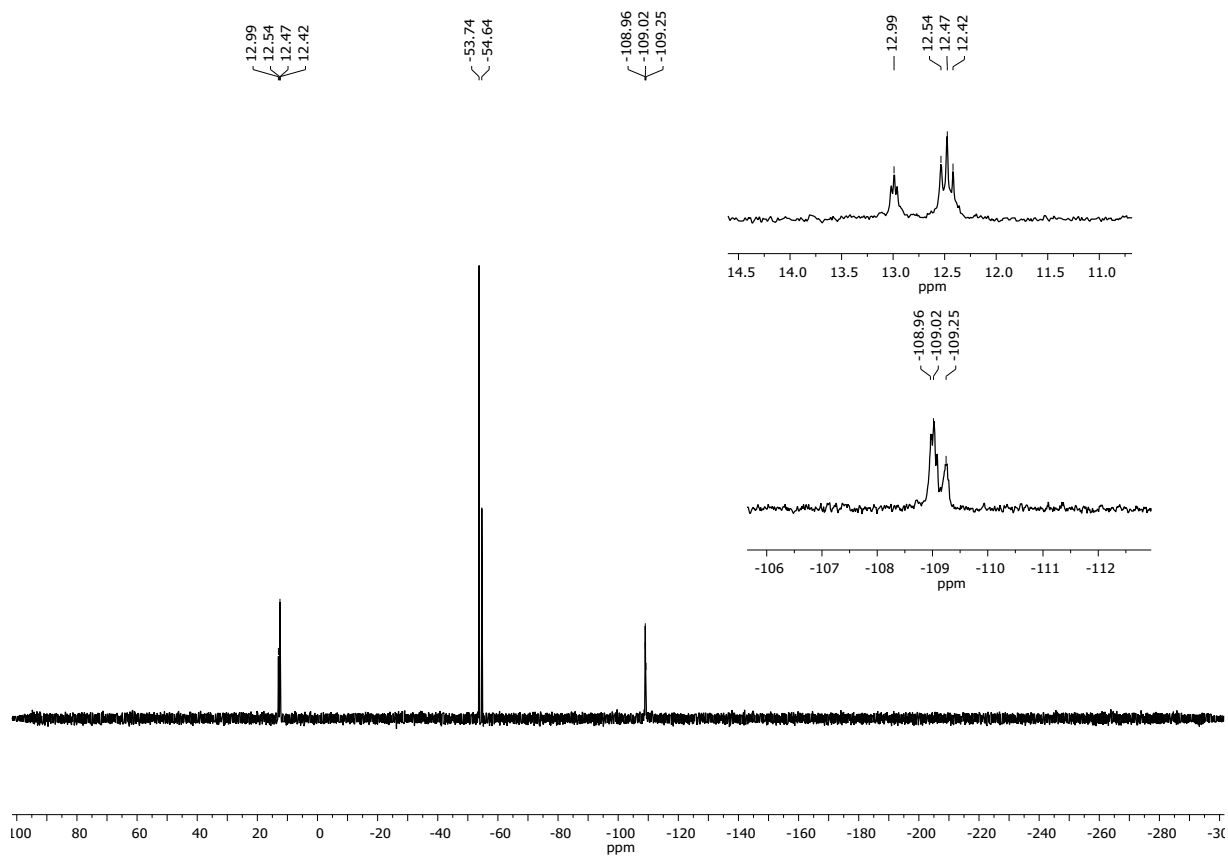


Figure S54 ^1H NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of mixture of hydrogen derivative (**G1-8T-24H-mix**) products obtained by the reduction.

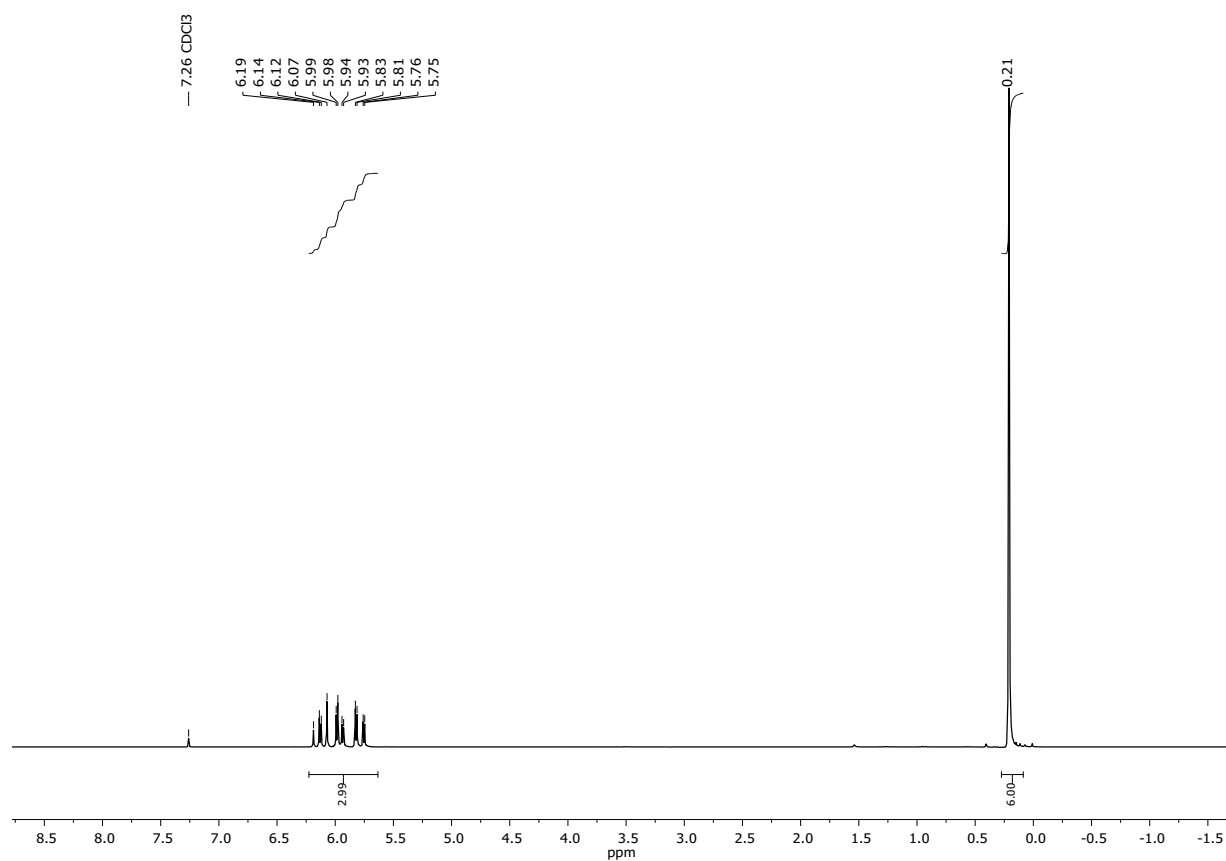


Figure S55 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of octavinyl spherosilicate. (GPC: $M_w = 1359$; $M_n = 1253$; $D = 1.08$)

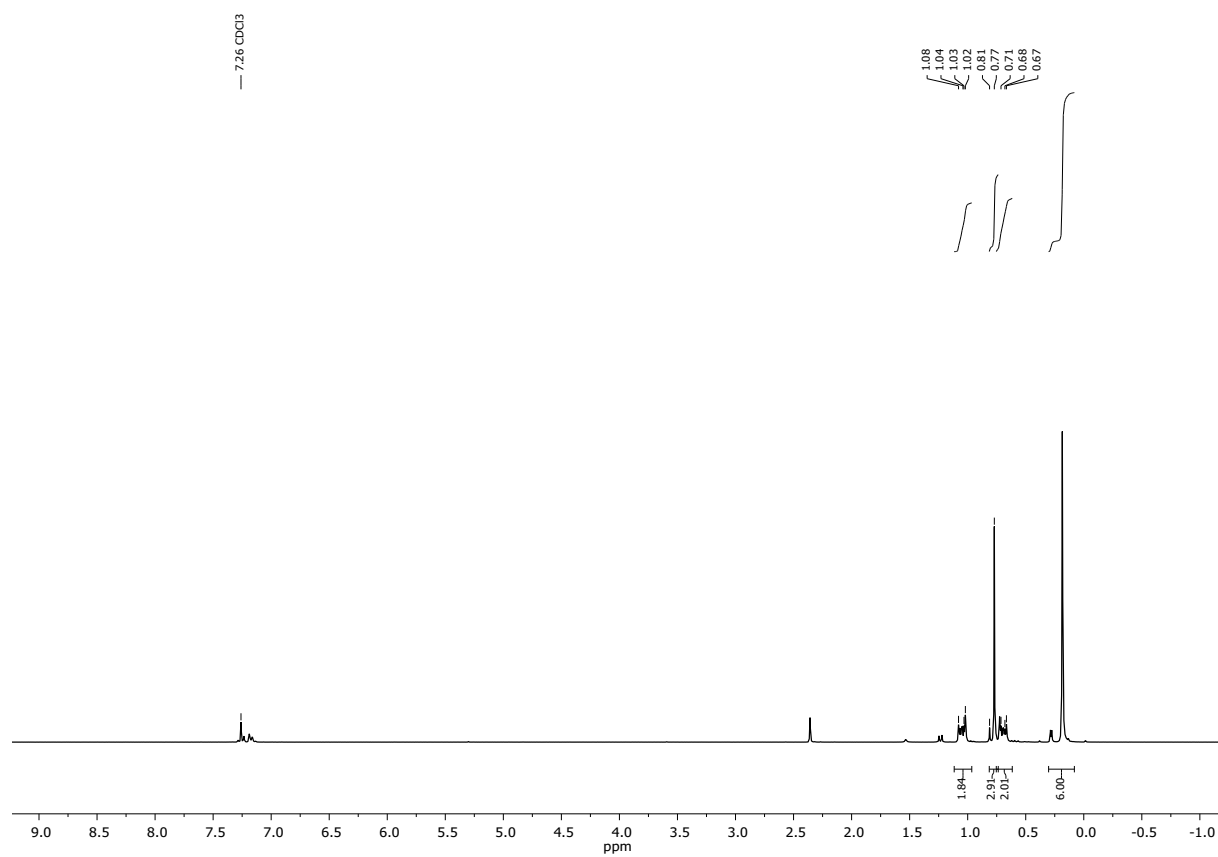


Figure S56 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-8T-16Cl**.

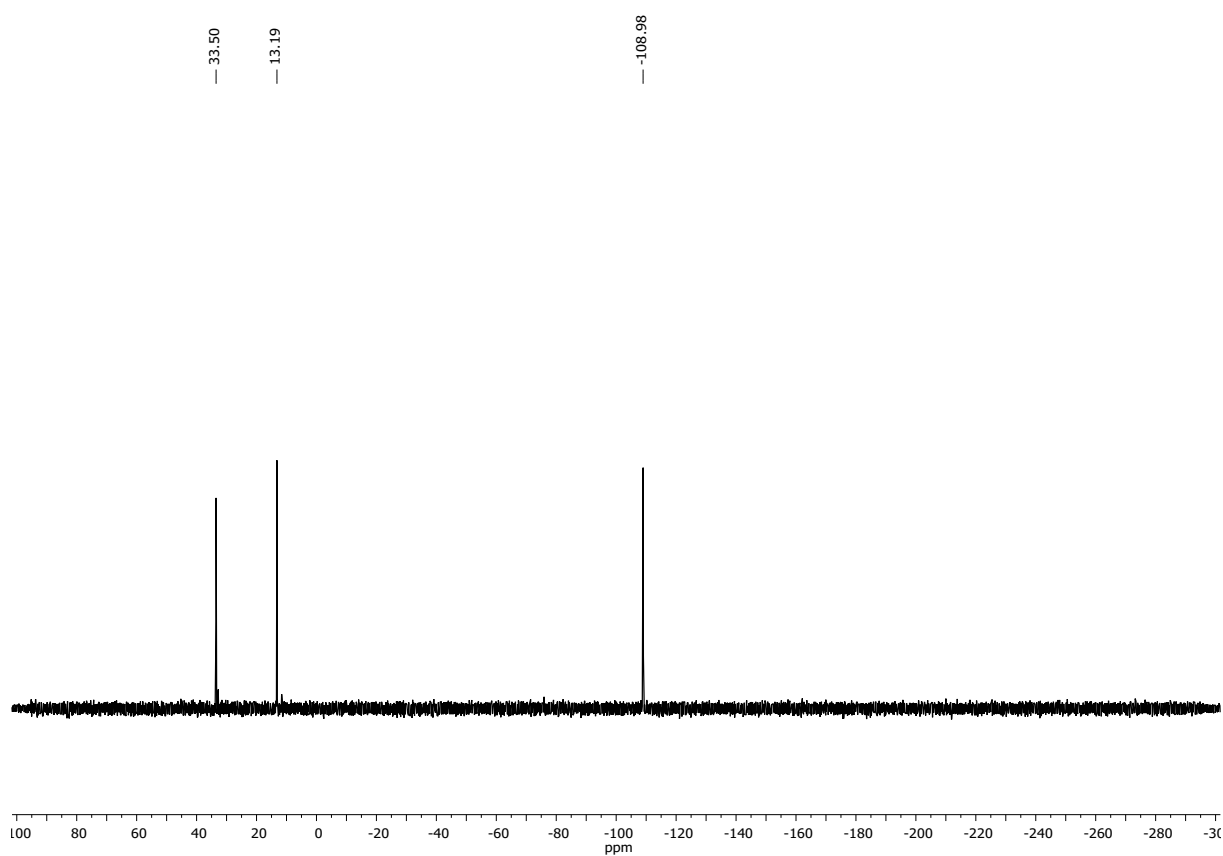


Figure S57 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-8T-16Cl**.

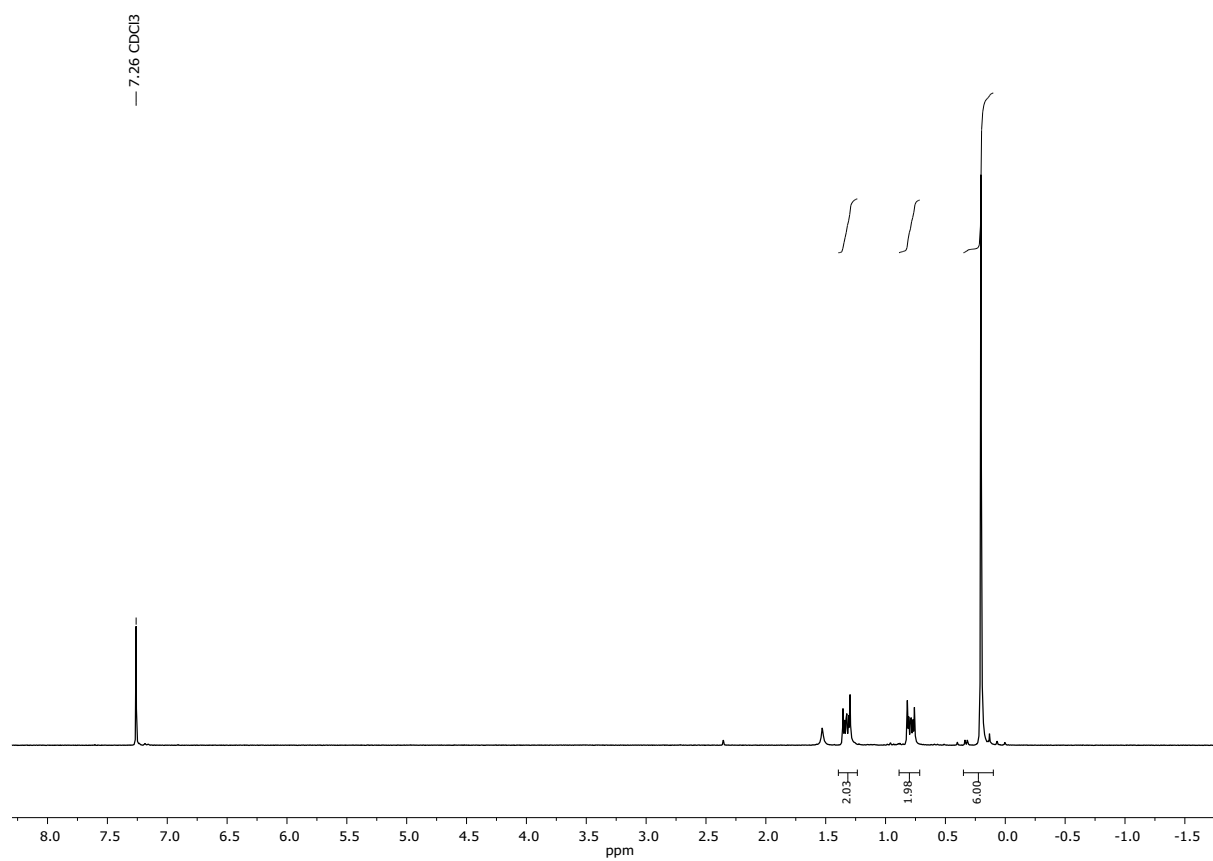


Figure S58 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-8T-24Cl**.

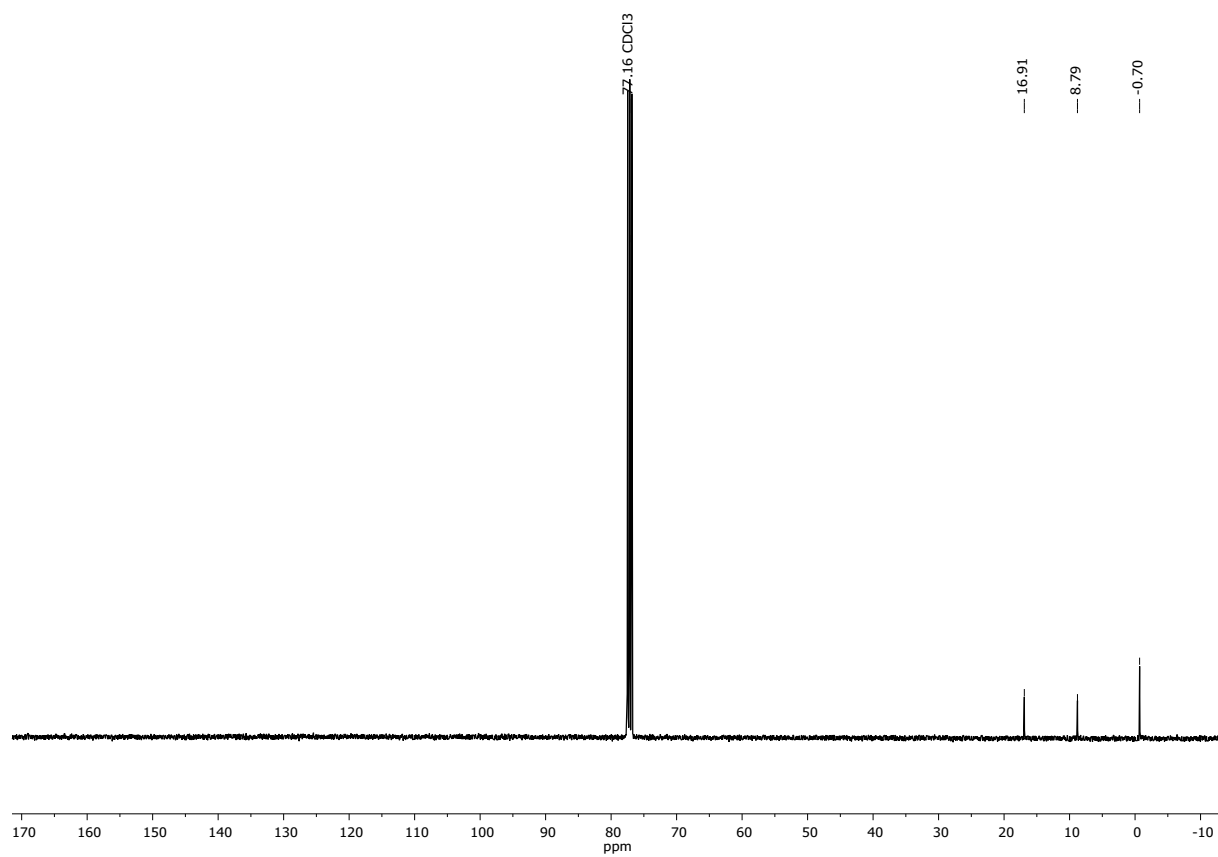


Figure S59 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-8T-24Cl**.

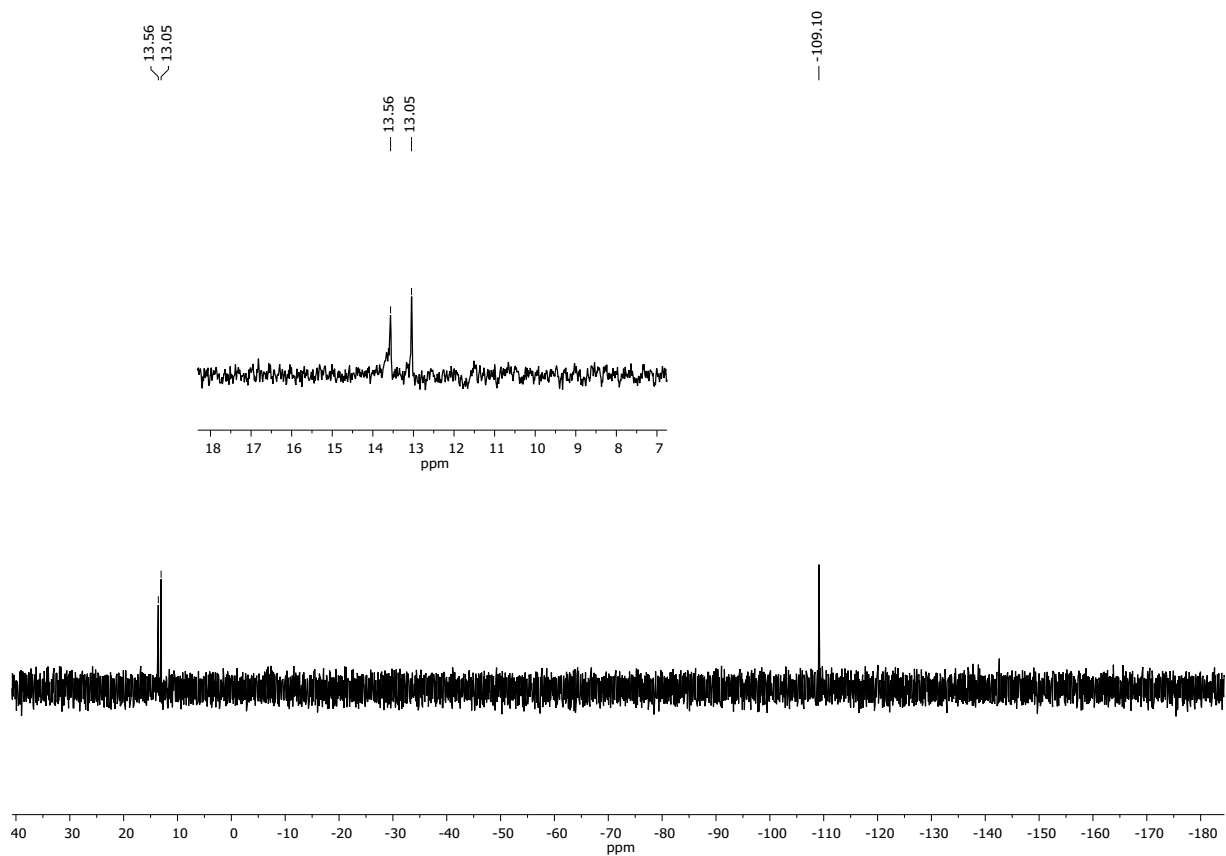


Figure S60 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-8T-24Cl**.

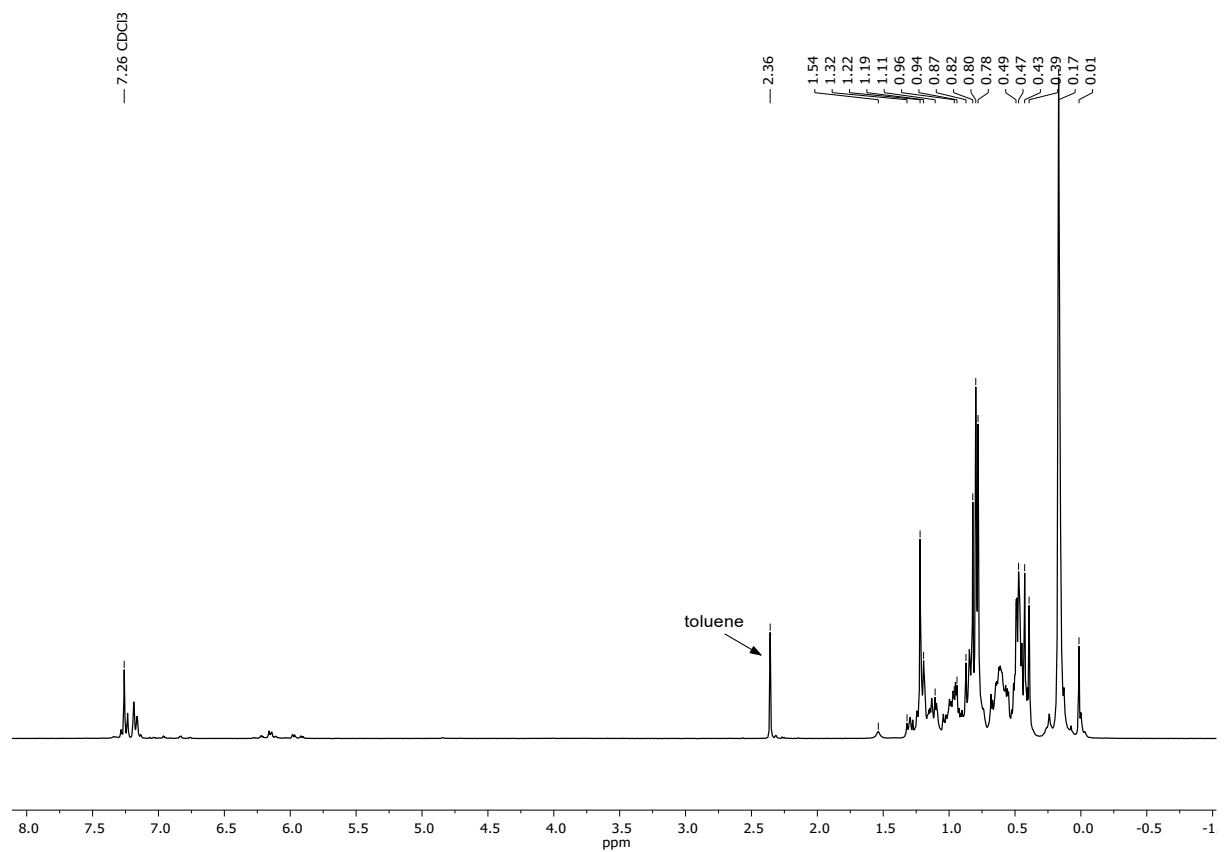


Figure S61 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of reaction mixture of **G2-16T-32Cl**.

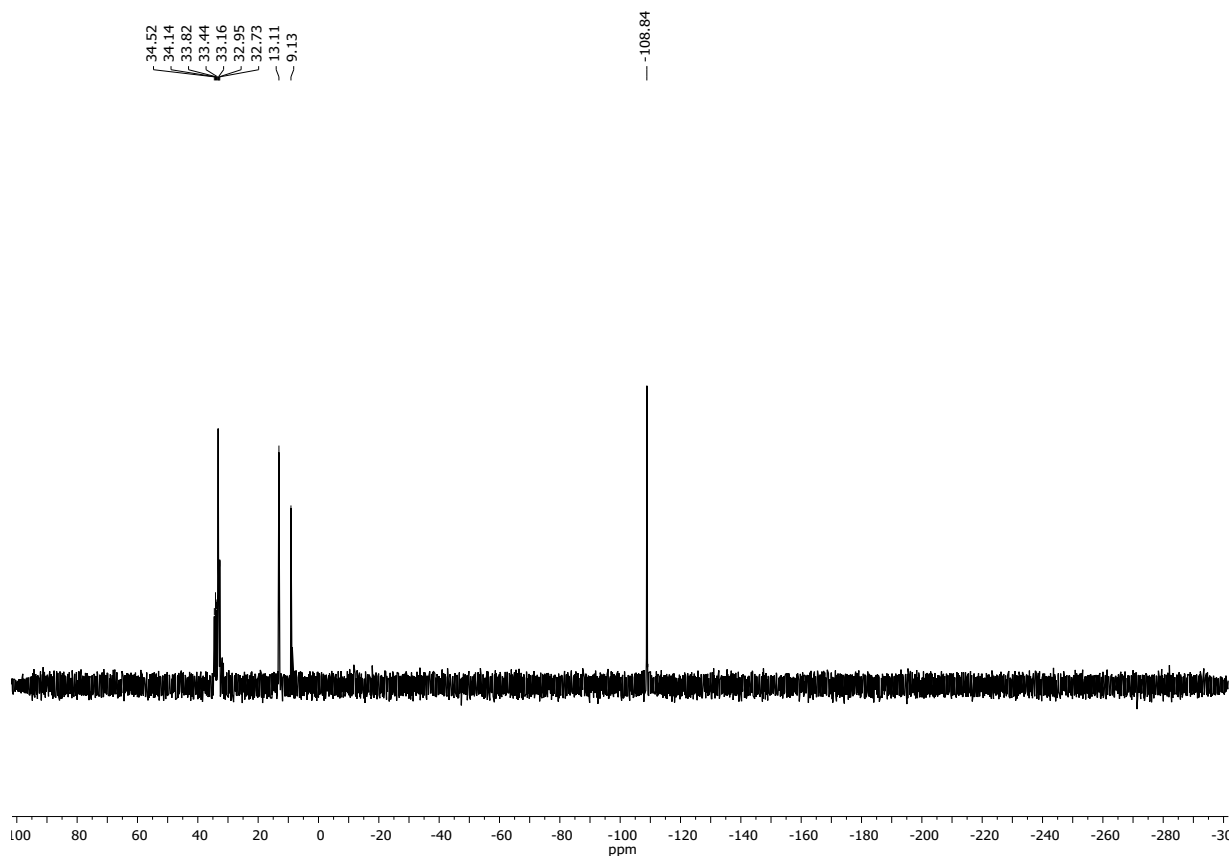


Figure S62 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of reaction mixture of G2-16T-32Cl.

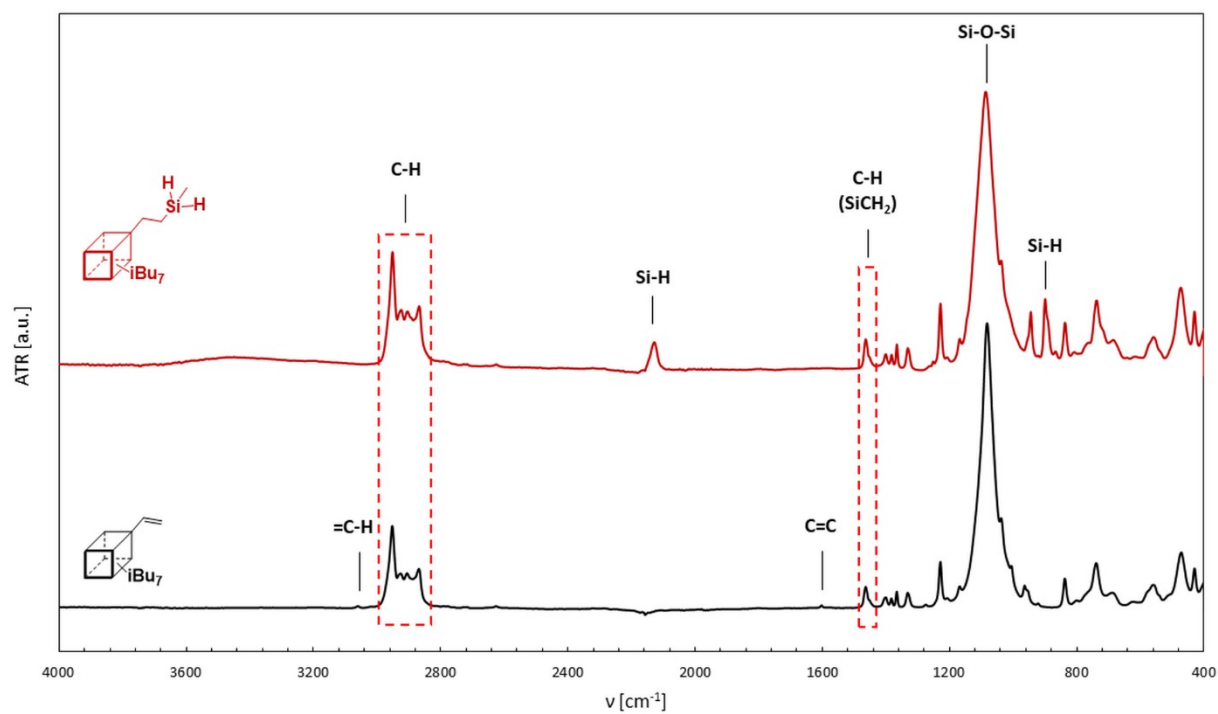


Figure S63 FT-IR stacked spectra of $\text{iBu}_7\text{T}_8\text{-Vi}$ and G1-1iBu-2H for isolated compounds.

7. References:

- 1 K. Mituła, M. Dutkiewicz, B. Dudziec, B. Marciniak and K. Czaja, A Library of Monoalkenylsilsesquioxanes as Potential Comonomers for Synthesis of Hybrid Materials, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2018, **132**, 1545–1555.
- 2 M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec and B. Marciniak, Unusual: Cis and Trans Architecture of Dihydrofunctional Double-Decker Shaped Silsesquioxane and Synthesis of Its Ethyl Bridged π -Conjugated Arene Derivatives. *New J. Chem.*, , DOI:10.1039/c7nj00255f.
- 3 K. Mituła, J. Duszczyk, D. Brząkalski, B. Dudziec, M. Kubicki and B. Marciniak, Tetra-Functional Double-Decker Silsesquioxanes as Anchors for Reactive Functional Groups and Potential Synthons for Hybrid Materials. *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10370–10373.
- 4 D. Brząkalski, M. Walczak, J. Duszczyk, B. Dudziec and B. Marciniak, Chlorine-Free Catalytic Formation of Silsesquioxanes with Si-OH and Si-OR Functional Groups. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 4905–4910.
- 5 R. Januszewski, M. Dutkiewicz and I. Kownacki, *Mater. Des.*, An efficient methodology for the synthesis of unique functional polyolefins. 2021, **206**, 109801.
- 6 Technologies Agilent, *CrysAlis PRO (Version 1.171.39.46)*, 2018.
- 7 G. M. Sheldrick, SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, 2015, **71**, 3–8.
- 8 G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.

Metallo dendrimers Unveiled: Investigating the Formation and Features of Double-Decker Silsesquioxane-Based Silylferrocene Dendrimers

Aleksandra Mrzygłód, M. Pilar García Armada, Monika Rzonsowska, Beata Dudziec,* and Marek Nowicki



Cite This: *Inorg. Chem.* 2023, 62, 16932–16942



Read Online

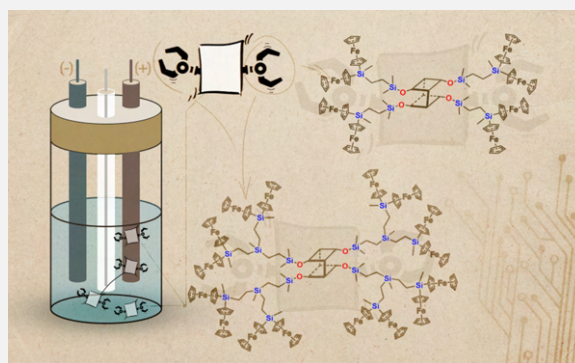
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Dendrimers exhibiting reversible redox properties have attracted extensive attention for their potential as electron transfer mediators, catalysts, and molecular sensors. In this study, we introduce intriguing G1 and G2 dendrimers featuring double-decker silsesquioxane cores and silylferrocene moieties. Through a carefully orchestrated sequence of condensation, reduction, and hydrosilylation reactions, these compounds were synthesized and comprehensively characterized spectroscopically and spectrometrically. Our investigation also encompassed the examination of their properties, including thermal stability, solubility in common organic solvents, and electrochemical behavior. We determined that these dendrimers possess the capability to form monolayers on platinum electrodes, which we conclusively demonstrated through the probing of cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy imaging. Notably, this study marks the first-ever example of modifying double-decker silsesquioxane cores with ferrocene groups while simultaneously representing one of the scarce instances of dendrimers exhibiting an open double-decker silsesquioxane core.



This study marks the first-ever example of modifying double-decker silsesquioxane cores with ferrocene groups while simultaneously representing one of the scarce instances of dendrimers exhibiting an open double-decker silsesquioxane core.

INTRODUCTION

Ferrocene, as a representative of a classic organometallic compound, of a sandwich aromatic structure with iron as the central atom, is characterized by undoubtedly impressive redox properties and chemical and thermal stability. Ferrocene-based compounds found many applications from fuel additives, pharmaceuticals, catalysts, capacitors, and porous systems for dyes/heavy ion removal to electrochemical sensors.^{1–7} However, ferrocene itself shows poor adhesion to surfaces. Therefore, its modification using diverse systems from oligo- and polysiloxanes and graphene oxide to dendrimers makes it possible to enhance this and other properties.^{2,8–11}

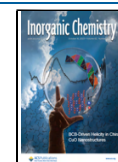
Dendrimers are specific systems with defined, mainly spherical, three-dimensional structures. Their construction can be divided into the following fragments: a multifunctional core possessing extended arms with terminal functional groups that significantly affect the properties of dendrimers.¹² The arms of the dendritic systems can be built of diverse units such as polyaminoester, carbosilanes, or polyamidoamines.^{13–15} They are characterized by high molecular weights that correspond with a number of electroactive ferrocene terminal groups exhibiting good solubility and adhesion to electrodes.¹⁶ There are scientific reports on the use of ferrocene dendrimers as electrode modifiers for direct quantification of DEHP [di(2-ethylhexyl)phthalate],² for monitoring of ATP^{2–},¹⁷ glucose,¹⁸

boric acid,¹⁹ oxidation-triggered drug delivery,²⁰ and anion recognition,²¹ or as a catalyst.^{3,22}

Organosilicon compounds are often used in dendritic systems, e.g., silanes, cyclosiloxanes, 1,3,5-trisilacyclohexane, or more complex structures such as silsesquioxanes.^{7,15,23–28} They are known as polyhedral oligomeric silsesquioxanes (SQs, POSS) and represent a class of hybrid organic–inorganic compounds that have garnered significant attention in the field of materials chemistry. These unique structures consist of Si atoms at the vertices of a three-dimensional cage, with O atoms bridging the silicon units.^{29–31} Their molecular formula can be described as $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ where R represents the organic substituents attached to the silicon atoms. This versatile architecture allows for a wide range of structural variations and functionalizations, leading to diverse properties and applications. SQs exhibit exceptional thermal stability and tunable properties, making them attractive for use in fields such

Received: July 29, 2023

Published: September 29, 2023



Scheme 1. General Synthetic Route for Obtaining Ferrocene Dendrimers with Double-Decker Silsesquioxane Cores via Sequences of Reactions (condensation, reduction, and hydrosilylation)

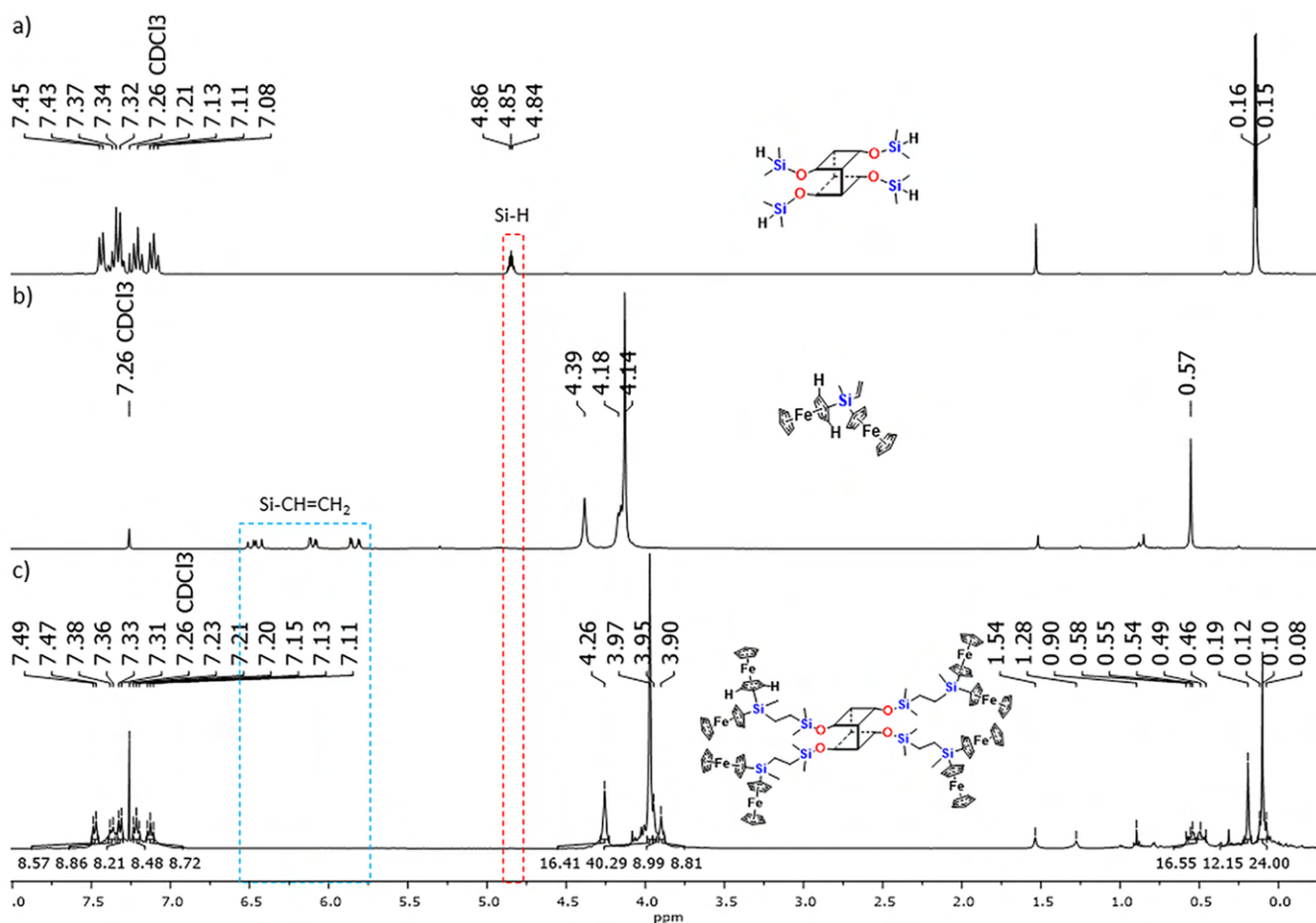
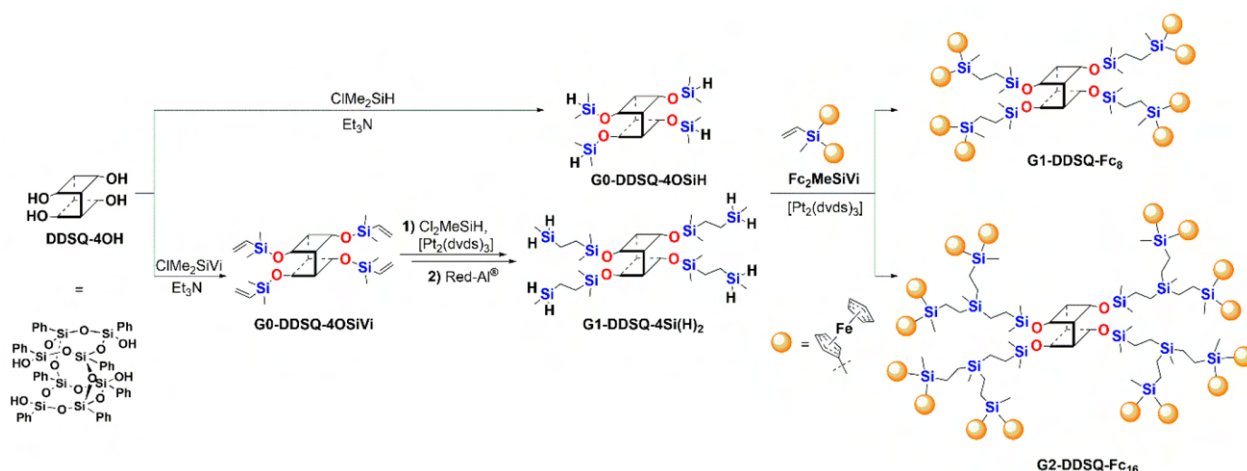


Figure 1. Selected range of stacked ^1H NMR spectra of (a) G0-DDSQ-4OSiH, (b) Fc₂MeSiVi, and (c) G1-DDSQ-Fc₈.

as catalysis, nanomaterials, coatings, and energy storage. Furthermore, their ability to integrate organic and inorganic components provides a platform for tailoring properties and designing advanced materials with enhanced performance and multifunctionality.^{29–39} There are some reports of the conjunction of silsesquioxane with ferrocene in diverse combinations, e.g., to form amphiphilic systems, grafted copolymers with magnetic properties, or porous materials for

dye/heavy metal absorption features.^{9,10,25,26,28,40–48} Some of these systems exhibit interesting electrochemical properties, influencing their application. On the contrary, the distinct types of dendrimer cores should be also mentioned, but there are significantly lower numbers of papers concerning silsesquioxane-based dendrimers using ferrocene moieties as terminal fragments.^{25,26,28}

Herein, we present studies on the synthesis of double-decker silsesquioxane molecules exhibiting electrochemical properties, i.e., possessing silylferrocene moieties. The synthetic protocol is based on a sequence of condensation, reduction, and hydrosilylation reactions (Scheme 1). The obtained compounds, varying in the amount of silylferrocene units attached to the inorganic Si–O–Si core, were analyzed in terms of their redox properties in solution as well as on Pt electrodes using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Silylferrocene Dendrimers Anchored on a Double-Decker Silsesquioxane Core. The synthesis of DDSQ-based silylferrocene dendrimers was envisaged to exploit the DDSQ precursors equipped with four reactive arms terminated with either four (G0-DDSQ-4OSiH)³⁹ or eight Si–H [G1-DDSQ-4Si(H)₂]³² functionalities to be reacted with vinylsilyldiferrocene (Fc₂MeSiVi).⁴⁹ This enabled the highly efficient and selective formation of two silsesquioxane G1 and G2 dendrimers bearing either four or eight silylferrocene units attached to an open-cage DDSQ core.

The first generation of the ferrocene dendrimer (G1-DDSQ-Fc₈) was synthesized with tetrafunctional DDSQ with four reactive Si–H groups G0-DDSQ-4OSiH and Fc₂MeSiVi via hydrosilylation using the following stoichiometry and reaction conditions: [G0-DDSQ-4OSiH]:[Fc₂MeSiVi]:[Pt₂(dvds)₃] = 1:4.6:6 × 10^{−4}, 95 °C, 24 h. Note that the reactivity of the Si–vinyl moiety was influenced by the steric hindrance and electronic effects of the ferrocene units. It was manifested by the presence of a residual resonance line at 4.85 ppm, signifying unreacted Si–H moieties. To achieve full conversion of G0-DDSQ-4OSiH, a 20% excess of Fc₂MeSiVi per Si–H group and a catalyst loading of 4 × 10^{−3} are necessary.

The Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum of the resulting mixture showed the disappearance of the Si–H bond in the area ca. $\bar{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ and $\bar{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ confirming the complete conversion of G0-DDSQ-4OSiH (see Figure S1). A respective comparison of the ¹H NMR spectra of G0-DDSQ-4OSiH, Fc₂MeSiVi, and product G1-DDSQ-Fc₈ is depicted in Figure 1. It confirms the disappearance of the resonance line from Si–H (4.85 ppm) and Si–CH=CH₂ (5.84 ppm, $J_{\text{HH}} = 20.3, 3.7 \text{ Hz}$; 6.10 ppm, $J_{\text{HH}} = 14.6, 3.7 \text{ Hz}$; 6.47 ppm, $J_{\text{HH}} = 20.3, 14.6 \text{ Hz}$) in product G1-DDSQ-Fc₈ (Figure 1c). Interestingly, changes were observed in the ferrocene fragment range (3.80–4.40 ppm) in G1-DDSQ-Fc₈. Surprisingly, a low-field shift of the C–H peak in the cyclopentadienyl ring connected to the Si atom was detected when compared to that of substrate Fc₂MeSiVi. It was not observed for similar ferrocene-containing systems with cubic T₈-type silsesquioxane-based carbosilane dendrons.²⁵ A possible explanation for this could be the difference in the chemical surroundings of the silicon atoms (their order) attached to the SQ core. Also, the steric hindrance of the silyl–ferrocenyl groups is decreased due to the different DDSQ core. As a result, these aspects could influence the shielding effect.

Second-generation ferrocene dendrimer G2-DDSQ-Fc₁₆ was synthesized in an analogous way. Silsesquioxane G1-DDSQ-4Si(H)₂ was obtained in a one-pot reaction, i.e., hydrosilylation followed by reduction (Si–Cl to Si–H) (Scheme 1).³² The G2 dendrimer was synthesized with DDSQ bearing eight Si–H reactive groups using a 1:9.6:8 × 10^{−3} [G1-DDSQ-4Si(H)₂]:[Fc₂MeSiVi]:[Pt₂(dvds)₃] stoichi-

ometry that enabled complete Si–H conversion. Respective stacked FT-IR and ¹H NMR spectra of reagents confirm the obtained results (Figures S2 and S3).

The most intriguing aspect of the synthesis of ferrocene dendrimers with a DDSQ core was the discovery of a suitable and efficient method for purifying the product from unreacted Fc₂MeSiVi. Observable differences in solubility between product G1-DDSQ-Fc₈ and substrate Fc₂MeSiVi were noted in basic organic solvents. Substrate Fc₂MeSiVi is soluble in common organic solvents, e.g., DCM, THF, toluene, or *n*-hexane. However, double-decker silsesquioxane G1-DDSQ-Fc₈, characterized by an inorganic Si–O–Si core with exposed phenyl rings, does not dissolve in *n*-hexane, MeOH, or MeCN (Table S1). This fact enables us to elaborate an efficient isolation methodology using column chromatography. First, the reaction mixture was dissolved in a minimum volume of DCM and applied to a dry SiO₂ column, and the solvent was allowed to evaporate overnight. The next day, the use of a THF/*n*-hexane eluent in a 1:80 ratio facilitated the efficient removal of Fc₂MeSiVi, while product G1-DDSQ-Fc₈ remained on the top of the chromatography column. The eluent was then changed to 3:2 DCM/*n*-hexane, and the product was easily eluted. Because both compounds are colorful, their separation was clearly visible, which is depicted in Figure 2. The product yields for G1-DDSQ-Fc₈ and G2-DDSQ-Fc₁₆ were quite high (74% and 60%, respectively). The structures of both products were confirmed by spectroscopic analyses as well as MALDI-TOF MS, which demonstrated the molecular ions at *m/z* 3062.3 and 5112.6, respectively (details in Figures S4–S11).

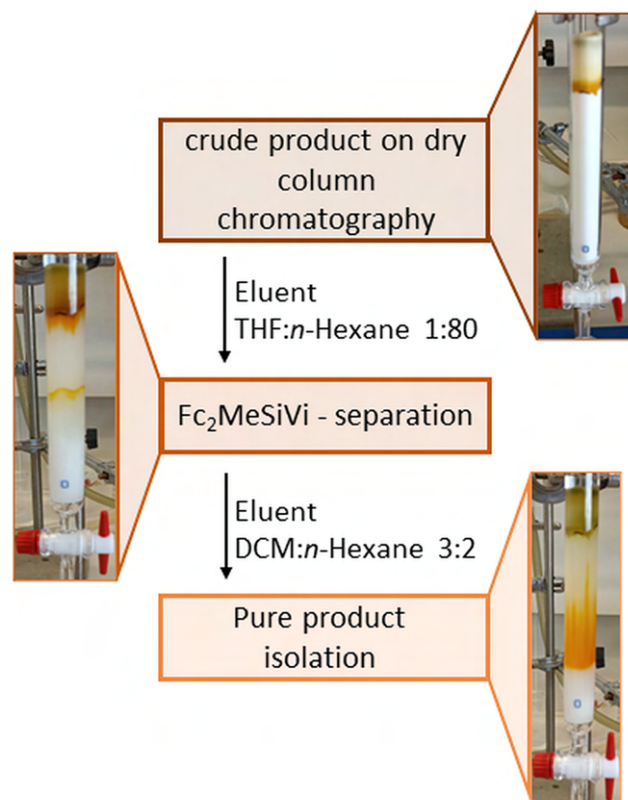


Figure 2. Schematic representation of the DDSQ-based ferrocene dendrimer purification procedure.

Dendrimers **G1-DDSQ-Fc₈** and **G2-DDSQ-Fc₁₆** exhibited a high thermal stability. For **G1-DDSQ-Fc₈**, only one degradation step was observed, starting at 326 °C, characterized by a $T_d^{5\%}$ of 431 °C and a $T_d^{10\%}$ of 455 °C. The major mass loss was detected in the 380–580 °C temperature range. However, for **G2-DDSQ-Fc₁₆**, the mass loss began at 290 °C and $T_d^{5\%} = 421$ °C and $T_d^{10\%} = 442$ °C with the major mass loss in the range of 420–600 °C (Figure 3 and Table S2). This observation

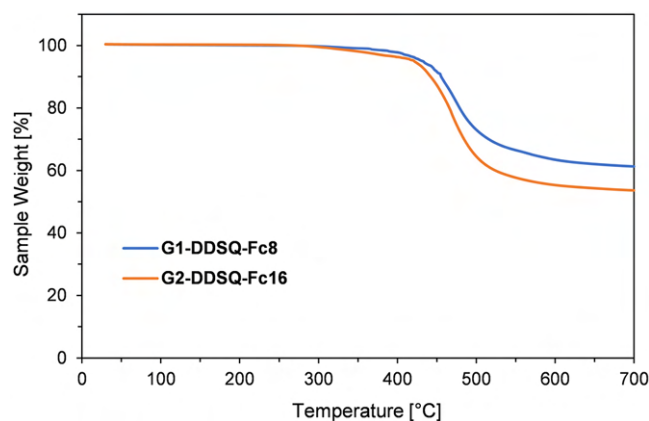


Figure 3. Thermogravimetric analysis of **G1-DDSQ-Fc₈** (blue) and **G2-DDSQ-Fc₁₆** (orange) performed in nitrogen.

follows the literature for two analogous ferrocenyl carbosilane dendrimers but with an octasubstituted T_8 -type SQ core.²⁵ It could be a higher-organic content derivative in the case of **G2-DDSQ-Fc₁₆** versus **G1-DDSQ-Fc₈**. Moreover, at 700 °C the amount of residue was larger for **G1-DDSQ-Fc₈** (61%) than for **G2-DDSQ-Fc₁₆** (54%) due to the smaller amount of organic, aliphatic groups terminated with a ferrocene group. Interestingly, upon comparison of **G1-Fc₁₆**,²⁵ which possesses an octasubstituted T_8 -type core, and **G2-DDSQ-Fc₁₆**, which features a double-decker T_{12} -type core, both having the same number of Fc groups but different SQ cores, **G2-DDSQ-Fc₁₆** exhibited superior thermal stability. This observation might be attributed to the higher content of silicon atoms (due to the higher generation of the dendrimer) and the presence of phenyl groups at the DDSQ core, collectively contributing to the increased thermal stability of this system.^{25,50}

Electrochemical Study in Solution. Dendrimers containing redox-active moieties have been the subject of extensive research due to their intriguing properties and various applications, such as electron transfer mediators, catalysts and biocatalysts, molecular sensors, and electronic devices.^{4,51} Among them, ferrocene derivatives stand out for their notable characteristics, and their special ability to prepare modified electrodes, due to the change in their solubility associated with the ferrocene oxidation.¹²

To study the electrochemical properties, the new dendrimers were tested by using CV in DCM solution at a low concentration of ferrocene centers ($\sim 10^{-4}$ M). The choice of DCM as the solvent was made on the basis of our extensive experience with other ferrocenyl dendrimers.^{5,6,11,12,25} These systems exhibit high solubility in DCM, and the wide electroactivity range of this solvent makes it highly suitable for investigating electrochemical systems involving interacting ferrocene groups. The cyclic voltammograms of both compounds (Figure 4) showed two well-separated and reversible oxidation peaks of equal intensity at $E_1^0 = 0.42$ V

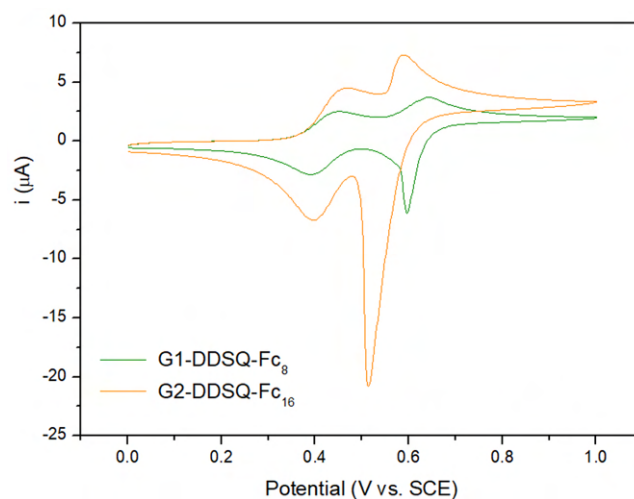


Figure 4. Cyclic voltammograms of dendrimers **G1-DDSQ-Fc₈** and **G2-DDSQ-Fc₁₆** in CH_2Cl_2 with a 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ solution (scan rate of 20 mV s^{-1}).

and $E_2^0 = 0.62$ V for **G1-DDSQ-Fc₈** and $E_1^0 = 0.42$ V and $E_2^0 = 0.55$ V for **G2-DDSQ-Fc₁₆** (vs the saturated calomel electrode). Both compounds show, upon reversal of the scan after the second oxidation process, a narrow reduction wave indicating the presence of a stripping peak. As expected, the oxidized form of DDSQ ferrocene derivatives precipitates on the surface of the electrode, and during the reverse scan, the film partially redissolves as they are reduced. This observation is also in good accord with the literature. The two-wave redox response and the change in solubility that accompanied the change in oxidation state were published for similar systems, e.g., oligo- and poly(ferrocenylsilanes) or polysiloxanes, block copolymer, and carbosilane dendrimers contain diferrocenylsilane units.^{11,25,27,49,52,53} As a consequence of this change in solubility, during continuous scanning, the peak currents increase, especially for dendrimer **G2-DDSQ-Fc₁₆**, indicating the formation of a film on the electrode (Figures S12 and S13). It is worth noting that the behavior of **G1-DDSQ-Fc₈** and **G2-DDSQ-Fc₁₆** is different from that of a simple carbosilane-based dendrimer or a dendrimer with an octa- T_8 SQ core with 8 or 16 ferrocene groups, respectively.^{11,25}

The plots of peak current versus the squared scan rate ($\nu^{1/2}$) were linear in all cases (see Figures S14 and S15), which are indicative of diffusion-controlled redox processes. The diffusion coefficients, D_0 , for both systems were calculated by means of the Randles–Sevcik equation (eq 1)

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 \nu^{1/2} \quad (1)$$

were $D_0 = 1.44 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and $D_0 = 4.41 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ for **G1-DDSQ-Fc₈** and **G2-DDSQ-Fc₁₆**, respectively. This difference can explain the lesser growth of the **G1-DDSQ-Fc₈** current in successive cycles shown in Figures S12 and S13.

On the contrary, the two-wave redox response confirms the existence of interactions between two ferrocenyl centers connected by the bridging silicon atom. The first oxidation occurs in nonadjacent sites, which prevents the oxidation of the remaining ferrocene centers adjacent to the already oxidized ones. To determine the degree of interaction between the two iron sites, the redox potential difference ($\Delta E_{2-1}^0 = E_2^0 - E_1^0$) was calculated and equals 200 mV for **G1-DDSQ-Fc₈** and 130 mV for **G2-DDSQ-Fc₁₆**. Moreover, the partially oxidized

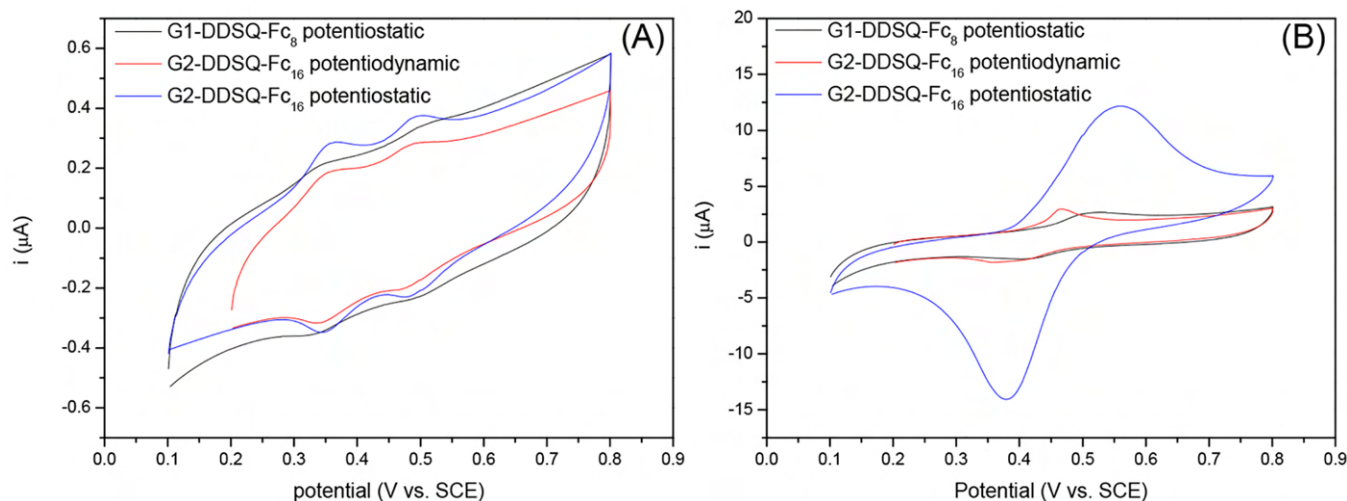
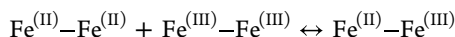


Figure 5. Steady-state voltammetric response of electrodes modified with both dendrimers (A) in CH_2Cl_2 with a 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ solution and (B) in phosphate buffer (pH 7.0) and a 0.1 M NaClO_4 solution (scan rate of 20 mV s^{-1}).

silsesquioxanes can be classified as class II mixed-valence species according to the Robin–Day classification, and comproportionation constant K_c equals 2405 mV for **G1-DDSQ-Fc₈** and 158 mV for **G2-DDSQ-Fc₁₆**, corresponding to the equilibrium^{54–56}



Electrochemical Studies of Modified Electrodes. As cited above, an interesting aspect of dendrimers functionalized with ferrocene is the possibility of depositing them on several electrode surfaces to obtain electroactive films. Because both dendrimers have the same core-type structure and their electroactivity is solely attributed to the presence of ferrocene groups, it is anticipated that any variations in the electrochemical properties of both modified electrodes will depend primarily on the ferrocene:dendrimer ratio (active centers per film volume) and the characteristics of the films formed. These factors may collectively influence the electron transfer through the film, that is, potentially leading to differences in the electrochemical kinetics of the modified electrodes. The amount of electrodeposited material depends on the amount of electricity consumed in the electrolytic deposition (Faraday's law), and this in turn can be controlled by the applied potential, the application time, and the concentration of the electroactive substance in the bulk solution. On the contrary, the structure of the obtained film can be different depending on the mode of application of the potential. When the diffusion of the dendrimer is fast enough, the potentiodynamic method (potential sweeps) allows more permeable films to be obtained, because it facilitates the formation of the polymer at nucleation sites in an orderly manner. This procedure allows precise control of the film thickness based on the number of scans. However, if the diffusion coefficient is too slow and/or the proportion of ferrocene groups is low in relation to the size of the molecule, it can be necessary to use a potentiostatic (constant potential) method with a sufficient overpotential to counteract a low level of diffusion. In this case, the films obtained are usually more compact, and the control of their thickness, based on the time, should be more difficult. For this reason, we tried to prepare electrodes by both procedures. Initially, to modify the first electrode with **G1-DDSQ-Fc₈**, the potentiodynamic method was employed. However, the film

thickness obtained was too small ($\Gamma = 1.98 \times 10^{-12} \text{ mol of Fc/cm}^2$). Consequently, controlled-potential electrolysis was investigated, and an applied potential of 1.0 V for 5 min was chosen as the most appropriate condition. In the case of **G2-DDSQ-Fc₁₆**, both methods can be used, through repeat cycling (20 cycles between 0.0 and 1.0 V), and controlled-potential electrolysis at 1.0 V for 5 min was the best condition. **Figure 5** shows the cyclic voltammograms of the electrodes modified with both dendrimers by the described procedures.

As one can see, in a non-aqueous solution, the cyclic voltammograms of all of the obtained modified electrodes also presented the two successive well-defined reversible oxidation–reduction systems, which confirm the existence of interactions between the two iron centers. In addition, one can see that the sharp peak, indicating partial redissolution due to the reduction of ferrocenium, no longer appears. This reveals the electrochemical stability of the films. Effectively, as has already been observed with other ferrocenyl dendrimers sharing similar structures and/or compositions,^{5,6,11,12,25} the films of these systems remain stable even in DCM. They attain their steady-state cyclic voltammograms from the first cycle, and this stability is maintained in successive cycles without any mass loss. The formal potential values, E_1^0 and E_2^0 , calculated as the average of anodic and cathodic peak potentials, for all modified electrodes at a slow scan rate (10 mV s^{-1}), are listed in **Table 1**. Note that the **G2-DDSQ-Fc₁₆** films show more defined ferrocenyl peaks due to the higher proportion of ferrocene groups in the molecule.

In aqueous solution, the obtained voltammograms with the same modified electrodes showed only one reversible system, which demonstrates the overlapping interaction between the ferrocenyl units (**Figure 5B**). The presence of polar solvent molecules, which can be situated between the ferrocene groups, counteracts the electrochemical interactions, inhibiting the connection of two redox couples. Consequently, only one system appears. A similar observation was reported for poly(dialkylsilyleneferrocenylene), siloxane homopolymers, block copolymer films, or other ferrocene dendrimers.^{5,6,11,25,52,53} The obtained formal potentials are also listed in **Table 1**.

As the electrodes used in panels A and B of **Figure 5** are the same, it is clear that the electroactivity of the films improves

Table 1. Electrochemical Data of Modified Electrodes

	G1-DDSQ-Fc ₈		G2-DDSQ-Fc ₁₆			
	potentiostatic		potentiodynamic		potentiostatic	
	aqueous	non-aqueous	aqueous	non-aqueous	aqueous	non-aqueous
E_{pa1} (V)	0.48	0.36	0.45	0.35	0.51	0.36
E_{pc1} (V)	0.42	0.33	0.37	0.34	0.39	0.34
ΔE_{p1} (mV)	65	30	80	10	120	20
E_p^0 (V)	0.45	0.34	0.41	0.35	0.45	0.35
E_{pa2} (V)	–	0.51	–	0.49	–	0.49
E_{pc2} (V)	–	0.50	–	0.48	–	0.47
ΔE_{p2} (mV)	–	10	–	10	–	20
E_p^0 (V)	–	0.50	–	0.49	–	0.48
α	0.47	0.51	0.51	0.52	0.54	0.51
n	0.98	1.06	0.93	1.10	1.07	1.23
k_s (s ⁻¹)	1.02	–	2.03	–	0.09	–

remarkably in aqueous media. For this reason, the cyclic voltammograms in an aqueous medium will be used to calculate the coatings of the films. The film thicknesses obtained were around 3×10^{-10} mol of Fc/cm² for dendrimer G1-DDSQ-Fc₈ (potentiostatic method) and 8×10^{-10} and 7×10^{-9} mol of Fc/cm² for dendrimer G2-DDSQ-Fc₁₆ (potentiodynamic and potentiostatic methods, respectively).

On the contrary, it is also possible to observe in Figure 5B the difference between the films of G2-DDSQ-Fc₁₆ obtained by the different procedures. This observation suggests that the thicker film obtained by the potentiostatic method facilitates counterion movement and electron transfer without a concomitant resistance increment. That is, we can predict that the transfer of electrons is very fast, despite the thickness of the film. Finally, we confirm the difficulty of deposition of dendrimer G1-DDSQ-Fc₈, due to the lower Fc:molecule ratio, despite using a potentiostatic method.

To study the kinetics of electron transfer through the films and characterize the redox systems in both media and in relation with preparation methods, the number of electrons exchanged and the electronic transfer coefficients, α , indicative of symmetry of the electrochemical systems, were estimated from the peak width at midheight, $W_{1/2}$. At very low scan rates (10 mV s⁻¹), the cathodic and anodic peaks should approach the reversible peaks, symmetrical with respect to the potential axis. The midheight, denoted as $W_{1/2}$, becomes independent of α and approaches $90.6/n$ mV. At high scan rates (500 mV s⁻¹), the cathodic peak midheight must be equal to $62.5/n\alpha$, whereas the anodic peak midheight must be equal to $62.5/n(1 - \alpha)$.⁵⁷ All systems show the exchange of one electron, corresponding to the ferrocene/ferrocenium redox system, and α coefficients close to 0.5, corresponding to symmetric and reversible systems. The average obtained values are listed in Table 1.

Usually, the kinetics of modified electrodes with mono- or multilayers strongly adsorbed on an electrode surface can be studied by means of the model developed by Laviron.^{57,58} The model is based on the variation of the cyclic voltammograms with the scan rate (ν), and let us estimate if the electroactive groups are surface confined. If this occurs, the peak currents must show a linear relationship with ν in some scan rate intervals.⁵⁹ In addition, the linearity at high rates proves the exhaustive oxidation–reduction through the film.⁶⁰ On the

contrary, the study of the variation of the peak potentials with ν provides significant information about the kinetics of the modified electrodes. The variation (or not) of the peak potentials versus ν allows us to evaluate the existence of kinetic limitations and, where appropriate, to estimate homogeneous standard rate constant k_s for the electron transfer redox system.

Figure 6 shows the cyclic voltammograms obtained in aqueous and non-aqueous media with all of the modified electrodes. The figures show very different behaviors in each medium. As one can see, all electrodes in a non-aqueous solution (Figure 6A–C) show cathodic and anodic peak separations (ΔE_p) that are practically constant as the scan rate increases, and the ΔE_p values are only marginally greater than zero (Table 1). This fact indicates the absence of kinetic limitations.^{61,62} In addition, a linear relationship between the peak currents and the scan rate was observed (insets in the graphs of Figure 6), indicating the surface-confined nature of the ferrocenyl groups and the nonexistence of charge percolation. In other words, the films show behavior like that of a monolayer film.²⁸

In aqueous media (Figure 6D–F), the peak potentials shift with an increase in scan rate. The study of this variation allows us to estimate k_s . For this study, Laviron distinguishes two cases as a function of the magnitude of ΔE_p .⁵⁷ For the systems, and ν values, for which $\Delta E_p > 200/n$ mV, k_s is calculated by eq 2:

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nF\nu} - \alpha(1 - \alpha) \frac{nF\Delta E_p}{2.3RT} \quad (2)$$

where R is the gas constant, F is the Faraday constant, and T is the absolute temperature. For systems, and ν values, for which $\Delta E_p < 200/n$ mV, Laviron provides a table with values of ΔE_p as a function of parameter m^{-1} , where m is equal to $RTk_s/F\nu$. The polynomial fit ($R^2 = 0.9992$) of these data is calculated from eq 3:

$$m = \frac{F\nu}{RTk_s} = 0.0003\Delta E_p^2 + 0.0047\Delta E_p + 0.491 \quad (3)$$

In our case, the G1-DDSQ-Fc₈ potentiostatic and the G2-DDSQ-Fc₁₆ potentiodynamic films show ΔE_p values of <200 mV in the 10–300 mV s⁻¹ interval, while the G2-DDSQ-Fc₁₆ potentiostatic film ΔE_p was >200 for scan rates of >50 mV s⁻¹. The obtained homogeneous rate constants are listed in Table 1. From these results, we can deduce that, in aqueous media, the G2-DDSQ-Fc₁₆-modified electrode created by potentiodynamic method showed the best behavior.

With regard to the dependence of the peak current on the scan rate, Laviron demonstrated that, with multilayer films, the anodic and cathodic peak currents show a linear tendency for only large or small ν . However, there is a middle range where i_p becomes proportional to ν^α , taking α values between 0.6, a value predicted by Laviron for multilayer films with fast electron transfer, and the unit (nonexistence of charge percolation in monolayer, or assimilated, films). As shown in the insets of Figure 6D–F, the studied systems present a good linear relation between the anodic or cathodic peak (not shown) currents on $\nu^{0.6}$ over the whole sweep rate interval for the G2-DDSQ-Fc₁₆ electrodes prepared by both methods, and on $\nu^{0.8}$ for the G1-DDSQ-Fc₈-modified electrodes. Consequently, in agreement with Laviron's model, we can assert

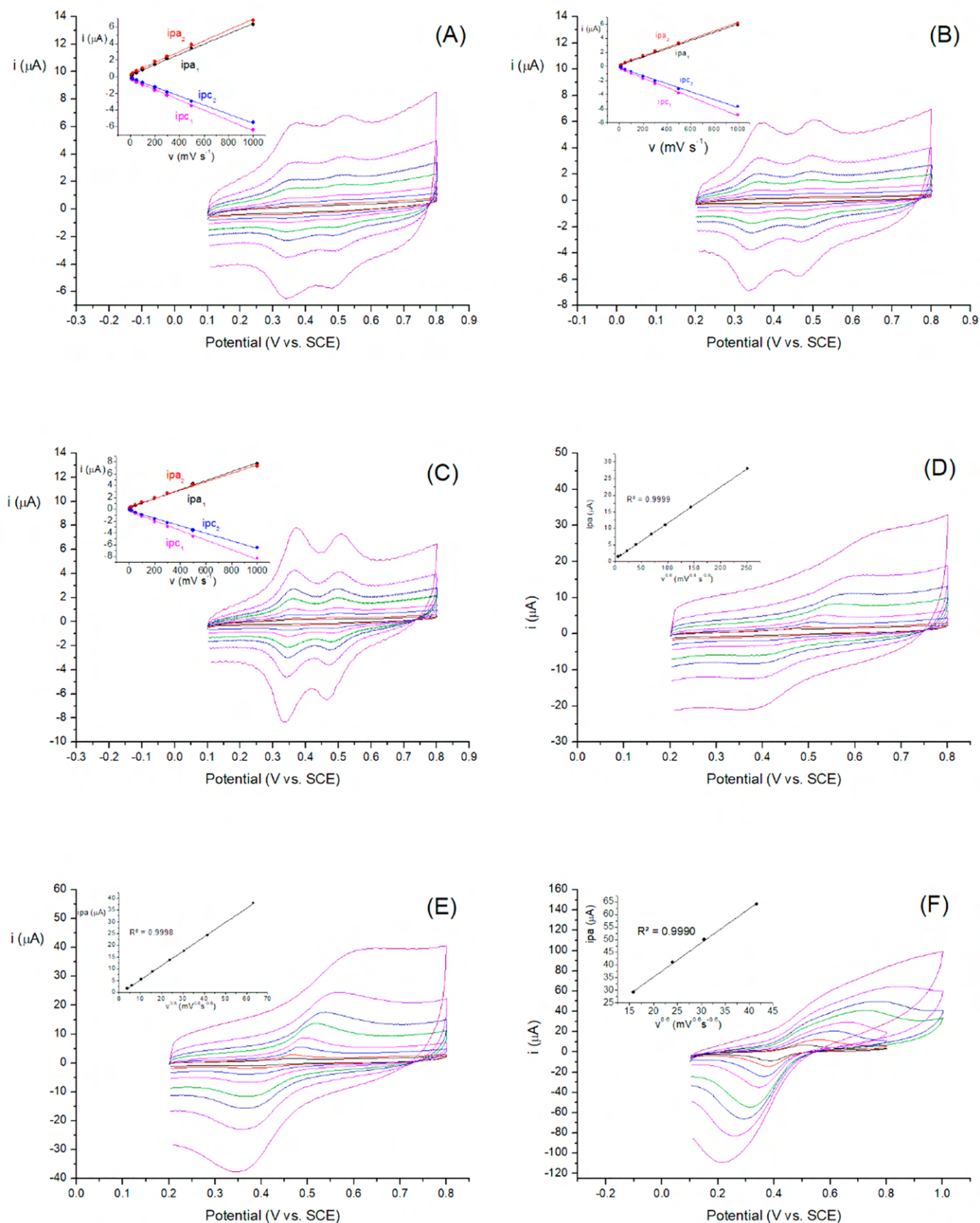


Figure 6. Dependence of the peak current on the scan rate of (A) G1-DDSQ- Fc_8 potentiostatic, (B) G2-DDSQ- Fc_{16} potentiodynamic, and (C) G2-DDSQ- Fc_{16} potentiostatic, modified Pt electrodes in CH_2Cl_2 with $0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Insets show the linear dependence of the peak currents on the scan rate. (D) G1-DDSQ- Fc_8 potentiostatic, (E) G2-DDSQ- Fc_{16} potentiodynamic, and (F) G2-DDSQ- Fc_{16} potentiostatic, modified Pt electrodes in phosphate buffer (pH 7.0) and 0.1 M NaClO_4 . Insets show the linear dependence of the peak current on v^x . Scan rates of 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, and 1000 mV s^{-1} .

that the modified electrodes have a multilayer structure with fast electron transfer.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Another useful electrochemical method for measuring the interfacial properties present on the electrode surface is electrochemical impedance spectroscopy (EIS). This technique allows us to model the electrode–electrolyte interface using an equivalent circuit composed of the charge transfer resistance, which controls the electron transfer kinetics, R_{CT} , the Warburg impedance, which represents the diffusion of ions from the bulk electrolyte to the electrode interface, W , the interfacial capacitance of the double layer, C_{dl} , and the electrolyte resistance, R_s .⁶³

The Nyquist plots show the imaginary versus the real part of the impedance, which is used widely to estimate R_{CT} and C_{dl} . The plot consists of a semicircular part, whose diameter represents R_{CT} , and a linear part at low frequencies, characteristic of diffusion-controlled systems. Nonetheless, for rough surfaces, C_{dl} cannot describe the electronic properties of the interface correctly, because the system deviates from the ideal capacitive behavior. In these cases, one must introduce a constant phase element, CPE, that reflects the nonhomogeneity of the layer and is defined as $CPE = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, where n is the interface deviation from the Randles model, taking values between 0.5 and 1, and A is a coefficient that becomes equal to C_{dl} when $n = 1$.

From the Nyquist plots, we confirm the previous conclusions about the modified electrodes with both dendrimers by both procedures. The best film, in relation to electron transfer kinetics, was the potentiodynamic G2-DDSQ-Fc₁₆-modified electrode, with a smaller R_{CT} , while the same material prepared by the potentiostatic method showed the highest value (Figure 7). Table 2 collects all of the EIS results

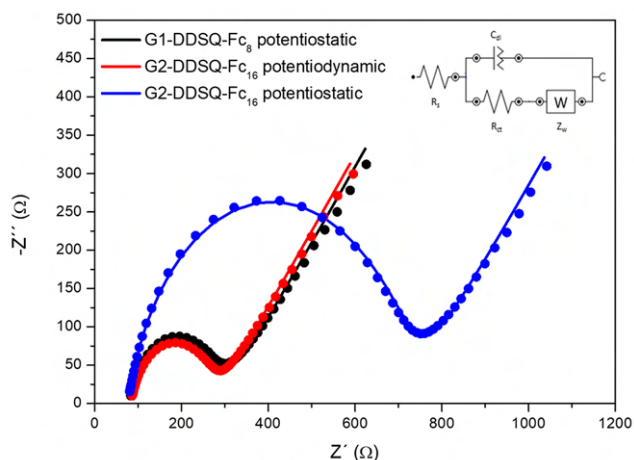


Figure 7. Nyquist plot of modified electrodes in 0.1 M KCl with a 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ solution. Lines are the fits and simulations to obtain the Randles-type equivalent circuits. The inset shows a model of an equivalent circuit obtained from fit and simulation of the EIS data.

for the three types of electrodes, in comparison with those corresponding to a Pt bare electrode.⁷ The equivalent circuits for each electrode are shown in Figure S16.

From the EIS data, we can calculate other important parameters such as the exchange currents (i_0) and electron

transfer heterogeneous constants (k^0). The first parameter is calculated from eq 4:

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \quad (4)$$

where R is the gas constant, T is the absolute temperature, F is Faraday's constant, and k^0 is then obtained from eq 5:

$$i_0 = nFAk^0C \quad (5)$$

where C stands for the concentration of the electroactive species in moles per cubic centimeter and A the electrode area in square centimeters.⁶⁴

The obtained values (Table 2) again demonstrate that the best conductive and kinetic properties are obtained with the G2-DDSQ-Fc₁₆ dendrimer electrode deposited by the potentiodynamic method.

Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis. The morphology of Pt electrodes modified with G1-DDSQ-Fc₈ and G2-DDSQ-Fc₁₆ was studied using scanning electron microscopy (SEM) (Figure 8 and Figure S15). The electrodes were prepared by controlled-potential electrolysis ($E = 1.0$ V for 5 min) and repeat cycling (20 potential cycles between 0.0 and 1.0 V). Both methods, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, demonstrated the formation of multilayer films on the electrodes. The SEM images show how the films completely cover the surface of the platinum with an appreciable thickness compatible with a multilayer coating. Figure 8 and Figure S17a,b display the part of the Pt wire of which the right side was unimmersed in the ferrocene dendrimer solution and the left side of which the film was formed.

The brightness of the pixels in a BSE image is closely related to the atomic mass of the nuclei of which the area is composed. This makes it possible to clearly distinguish between areas of pure platinum (bright) and areas of platinum covered by an organic layer. The layer covering the electrode is not smooth and uniform and shows an irregular granular surface with pores with cross-sectional sizes ranging from a few micrometers to 20 μm (Figure 9).

CONCLUSIONS

In conclusion, this study successfully demonstrated the synthesis of novel metallodendrimers with double-decker silsesquioxane cores. The G1 and G2 silylferrocene derivatives were synthesized through a series of condensation, reduction, and hydrosilylation reactions. Spectroscopic (^1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR and FT-IR) and spectrometric (MALDI-TOF MS) techniques confirmed the structures of the synthesized compounds, while their thermal stability and solubility in common organic solvents were also verified. Electrochemical characterization using cyclic voltammetry revealed two distinct, well-separated reversible redox processes in the non-aqueous solution, indicating the electrochemical activity of the metal sites within the dendrimers (G1-DDSQ-Fc₈ and G2-DDSQ-Fc₁₆).

Moreover, the modification of platinum electrodes was successfully achieved by employing either controlled-potential electrolysis or repeated cycling within a specific potential range. CV, EIS, and SEM imaging confirmed the formation of electroactive films of the utilized dendrimers on the platinum electrodes. It is worth noting that this study represents the first report on modifying a double-decker silsesquioxane with

Table 2. EIS Results for the Three Types of Modified Electrodes

electrode	R_{ct} (Ω)	CPE (μF)	n	i_0 (μA)	k^0 (cm s^{-1})	χ^2
bare Pt ⁷	32	4.29	0.829	791	1.17×10^{-2}	–
potentiostatic G1-DDSQ-Fc ₈	214	11.00	0.834	132	2.34×10^{-6}	0.0095
potentiodynamic G2-DDSQ-Fc ₁₆	194	9.48	0.843	144	2.53×10^{-6}	0.0025
potentiostatic G2-DDSQ-Fc ₁₆	643	5.40	0.862	42.4	7.29×10^{-7}	0.0056

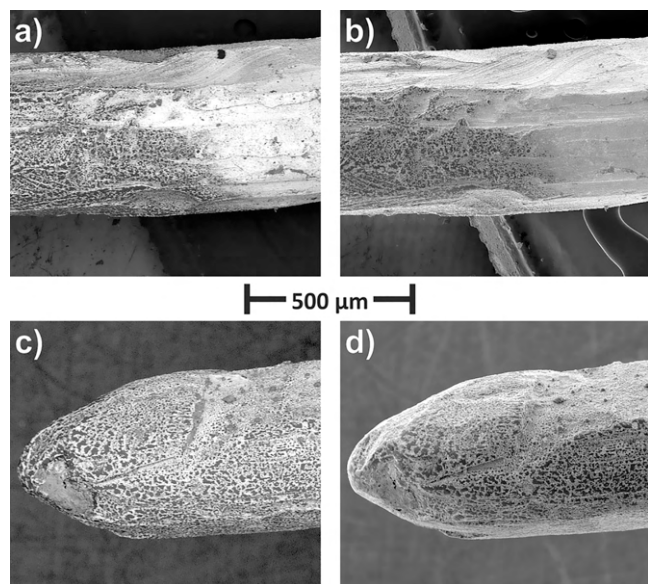


Figure 8. Scanning electron microscopy images of Pt wires modified by G1-DDSQ-Fc₈ using a controlled potential method at an E of 1.0 V for 5 min: (a and c) BSE (back-scattered electrons) images and (b and d) SE (secondary electron) detector.

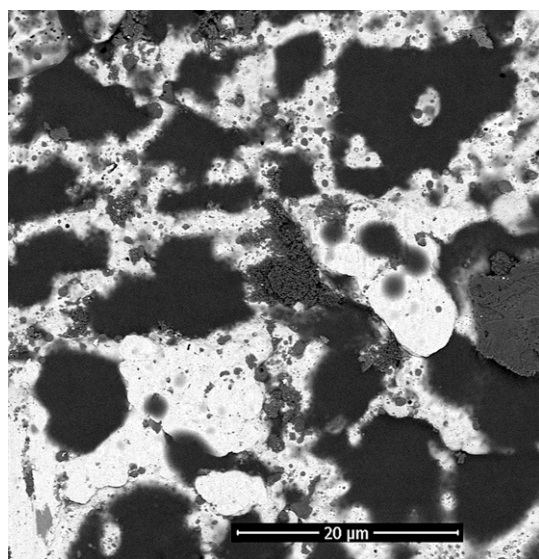


Figure 9. Magnification of scanning electron microscopy BSE detection images of a Pt wire modified by G1-DDSQ-Fc₈.

ferrocene groups and a dendrimer having such core and terminal groups.

In summary, this research significantly contributes to the understanding of the synthesis, characterization, and electrochemical properties of dendrimers with double-decker silsesquioxane cores, opening up avenues for their potential applications in various fields.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.3c02628>.

Materials, measurements, synthetic procedure, characterization data of the obtained products (Figures S4–S11), additional information about solubility (Table S1), thermogravimetric analysis (Table S2), cyclic voltammetry (Figures S12–S15), comproportionation constant (K_c) calculations (eqs S1–S8), equivalent circuits (Figure S16), and SEM images (Figure S17) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Beata Dudzic – Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; orcid.org/0000-0001-6344-0298; Email: beata.dudzic@gmail.com

Authors

Aleksandra Mrzyglód – Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland

M. Pilar García Armada – Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, 28006 Madrid, Spain; orcid.org/0000-0003-2410-3365

Monika Rzonsowska – Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; orcid.org/0000-0002-4739-070X

Marek Nowicki – Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; Institute of Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland; orcid.org/0000-0002-0305-6881

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02628>

Author Contributions

A.M.: conceptualization, methodology, investigation, data curation, and writing of the original draft. M.P.G.A.: methodology, investigation, and writing of the original draft. M.R.: investigation. M.N.: SEM analysis. B.D.: conceptualization, supervision, and review and editing. All authors read and agreed to the published version of the manuscript.

Notes

Caution! Extreme care should be taken in both the handling of the cryogen liquid nitrogen and its use in the Schlenk line trap to avoid the condensation of oxygen from air. **Caution!** *tert*-Butyllithium is extremely pyrophoric. Chlorodimethylsilane is extremely flammable as a liquid and vapor. In contact with

water, they release flammable gases. These compounds must be handled using proper needle and syringe techniques with a vacuum Schlenk line. Contact with skin and the respiratory system should be strictly avoided. All manipulations with these compounds were performed following the reported safety procedures.⁶⁵

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by National Science Centre (Poland) Project OPUS21 UMO-2021/41/B/ST5/02028 (B.D.) and Research University - Excellence Initiatives 048/13/UAM/0017 (A.M.) and 093/06/POB3/0008 (A.M.). The authors are grateful to Mr. Jan Jarożek for the graphical abstract.

REFERENCES

- (1) van Staveren, D. R.; Metzler-Nolte, N. Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (12), 5931–5985.
- (2) Xiao, F.; Guo, M.; Wang, J.; Yan, X.; Li, H.; Qian, C.; Yu, Y.; Dai, D. Ferrocene-Terminated Dendrimer Functionalized Graphene Oxide Layered Sensor toward Highly Sensitive Evaluation of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate in Liquor Samples. *Anal. Chim. Acta* **2018**, *1043*, 35–44.
- (3) Astruc, D. From Sandwich Complexes to Dendrimers: Journey toward Applications to Sensing, Molecular Electronics, Materials Science, and Biomedicine. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 7321–7345.
- (4) García Martínez, M.; Alonso, B.; Casado, C. M.; Losada, J.; García Armada, M. P. Multioperational Oxidase Biosensors Based on Carbosilane Dendrimers with Interacting Ferrocenes. *Electroanalysis* **2011**, *23* (12), 2888–2897.
- (5) García Armada, M. P.; Losada, J.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; González, B.; Casado, C. M. A Siloxane Homopolymer with Interacting Ferrocenes as a New Material for the Preparation of Sensors Based on the Detection of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis* **2003**, *15* (13), 1109–1114.
- (6) García Armada, M. P.; Losada, J.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; González, B.; Ramírez-Oliva, E.; Casado, C. M. Electrodes Modified with a Siloxane Copolymer Containing Interacting Ferrocenes for Determination of Hydrogen Peroxide and Glucose. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2003**, *88* (2), 190–197.
- (7) Boluda, A.; Casado, C. M.; Alonso, B.; García Armada, M. P. Efficient Oxidase Biosensors Based on Bioelectrocatalytic Surfaces of Electrodeposited Ferrocenyl Polyclosiloxanes—Pt Nanoparticles. *Chemosensors* **2021**, *9* (4), 81–100.
- (8) Deriabin, K. V.; Islamova, R. M. Ferrocenyl-Containing Oligosiloxanes and Polysiloxanes: Synthesis, Properties, and Application. *Polym. Sci. Ser. C* **2022**, *64* (2), 95–109.
- (9) Yu, G.; Suzuki, Y.; Abe, T.; Osakada, K. Introduction of Ferrocene-Containing [2]Rotaxanes onto Siloxane, Silsesquioxane and Polysiloxanes via Click Chemistry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2013**, *42* (2), 1476–1482.
- (10) Aliakbari, R.; Kowsari, E.; Naderi, H. R.; Tafreshi, S. S.; Ramakrishna, S.; Chinnappan, A.; de Leeuw, N. H. Si-Containing 3D Cage-Functionalized Graphene Oxide Grafted with Ferrocene for High-Performance Supercapacitor Application: An Experimental and Theoretical Study. *J. Energy Storage* **2022**, *50*, No. 104635.
- (11) Losada, J.; García-Armada, P.; Robles, V.; Martínez, Á. M.; Casado, C. M.; Alonso, B. Carbosilane Based Dendritic Cores Functionalized with Interacting Ferrocenyl Units: Synthesis and Electrochemical Properties. *New J. Chem.* **2011**, *35* (10), 2187–2195.
- (12) Casado, C. M.; Alonso, B.; Losada, J.; García-Armada, M. P.; Campagna, S.; Ceroni, P.; Puntoriero, F. *Wiley Book on Designing Dendrimers*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- (13) Mintzer, M. A.; Grinstaff, M. W. Biomedical Applications of Dendrimers: A Tutorial. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (1), 173–190.
- (14) Abbasi, E.; Aval, S. F.; Akbarzadeh, A.; Milani, M.; Nasrabadi, H. T.; Joo, S. W.; Hanifehpour, Y.; Nejati-Koshki, K.; Pashaei-Asl, R. Dendrimers: Synthesis, Applications, and Properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9* (1), 247–257.
- (15) Kim, C.; Hong, J. H. Carbosilane and Carbosiloxane Dendrimers. *Molecules* **2009**, *14* (9), 3719–3730.
- (16) Stone, D. L.; Smith, D. K.; McGrail, P. T. Ferrocene Encapsulated within Symmetric Dendrimers: A Deeper Understanding of Dendritic Effects on Redox Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (5), 856–864.
- (17) Xiao, F.; Liang, Y.; Li, S.; Gu, M.; Yue, L. Electrochemical Behavior of Ferrocene-Terminated Hyperbranched Polyurethane and Its Directly Electrochemical Sensing to Glucose and ATP. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *733*, 77–84.
- (18) Şenel, M.; Nergiz, C.; Çevik, E. Novel Reagentless Glucose Biosensor Based on Ferrocene Cored Asymmetric PAMAM Dendrimers. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2013**, *176*, 299–306.
- (19) Dervisevic, M.; Şenel, M.; Sagir, T.; Isik, S. Boronic Acid vs. Folic Acid: A Comparison of the Bio-Recognition Performances by Impedimetric Cytosensors Based on Ferrocene Cored Dendrimer. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 680–686.
- (20) Mu, S.; Liu, W.; Ling, Q.; Liu, X.; Gu, H. Ferrocenyl Amphiphilic Janus Dendrimers as Redox-Responsive Micellar Carriers. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (6), e4908.
- (21) Deng, L.; Wang, L.; Yu, H.; Dong, X.; Huo, J. Recent Progress in Synthesis of Ferrocenyl Dendrimers and Their Application in Anion Recognition. *Des. Monomers Polym.* **2007**, *10* (2), 131–143.
- (22) Neumann, P.; Dib, H.; Sournia-Saquet, A.; Grell, T.; Handke, M.; Caminade, A. M.; Hey-Hawkins, E. Ruthenium Complexes with Dendritic Ferrocenyl Phosphanes: Synthesis, Characterization, and Application in the Catalytic Redox Isomerization of Allylic Alcohols. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (17), 6590–6604.
- (23) Weisheim, E.; Neumann, B.; Stammler, H. G.; Mitzel, N. W. Dendrimers with 1, 3, 5-Trisilylcyclohexane as Core Unit. *J. Inorg. Gen. Chem., Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642* (4), 329–334.
- (24) Li, Z.; Hu, J.; Yang, L.; Zhang, X.; Liu, X.; Wang, Z.; Li, Y. Integrated POSS-Dendrimer Nanohybrid Materials: Current Status and Future Perspective. *Nanoscale* **2020**, *12* (21), 11395–11415.
- (25) Herrero, M.; Alonso, B.; Losada, J.; García-Armada, P.; Casado, C. M. Ferrocenyl Dendrimers Based on Octasilsesquioxane Cores. *Organometallics* **2012**, *31* (17), 6344–6350.
- (26) Fernández, L.; Herrero, M.; Alonso, B.; Casado, C. M.; Armada, M. P. G. Three-Dimensional Electrocatalytic Surface Based on an Octasilsesquioxane Dendrimer for Sensing Applications. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *839*, 16–24.
- (27) Alonso, B.; González, B.; García, B.; Ramírez-Oliva, E.; Zamora, M.; Casado, C. M.; Cuadrado, I. Functionalization via Hydrosilylation of Linear and Cyclic Siloxanes with Appendent First Generation Dendrons Containing Electronically Communicated Ferrocenyl Units. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 642–652.
- (28) Morán, M.; Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Losada, J. Ferrocenyl Substituted Octakis(Dimethylsiloxy)Octasilsesquioxanes: A New Class of Supramolecular Organometallic Compounds. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry. *Organometallics* **1993**, *12* (11), 4327–4333.
- (29) Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–2173.
- (30) Croissant, J. G.; Cattoën, X.; Durand, J. O.; Wong Chi Man, M.; Khashab, N. M. Organosilica Hybrid Nanomaterials with a High Organic Content: Syntheses and Applications of Silsesquioxanes. *Nanoscale* **2016**, *8* (48), 19945–19972.
- (31) Dudziec, B.; Marciniak, B. Double-Decker Silsesquioxanes: Current Chemistry and Applications. *Curr. Org. Chem.* **2018**, *21*, 2794–2813.
- (32) Mrzygłód, A.; Januszewski, R.; Duszczak, J.; Dutkiewicz, M.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Tricky but Repeatable Synthetic Approach to Branched, Multifunctional Silsesquioxane Dendrimer Derivatives. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4587–4596.

- (33) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Recent Progress on Designable Hybrids with Stimuli-Responsive Optical Properties Originating from Molecular Assembly Concerning Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Chem. - Asian J.* **2022**, *17* (10), No. e202200144.
- (34) Hou, J.; Sun, J.; Fang, Q. Recent Advance in Low-Dielectric-Constant Organosilicon Polymers. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *41*, 2371–2381.
- (35) John, L.; Ejfler, J. A Brief Review on Selected Applications of Hybrid Materials Based on Functionalized Cage-like Silsesquioxanes. *Polymers* **2023**, *15* (6), 1452.
- (36) Du, Y.; Liu, H. Cage-like Silsesquioxanes-Based Hybrid Materials. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (17), 5396–5405.
- (37) Li, Z.; Li, H.; Zhang, J.; Liu, X.; Gu, Z.; Li, Y. Ultrasmall Nanoparticle ROS Scavengers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Chin. J. Polym. Sci.* **2020**, *38* (11), 1149–1156.
- (38) Li, Z.; Li, Z.; Hu, J.; Feng, X.; Zhang, M.; Duan, G.; Zhang, R.; Li, Y. Self-Assembly of Poly(Janus Particle)s into Unimolecular and Oligomeric Spherical Micelles. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (12), 1563–1569.
- (39) Mituła, K.; Duszczak, J.; Brzakański, D.; Dudziec, B.; Kubicki, M.; Marciniak, B. Tetra-Functional Double-Decker Silsesquioxanes as Anchors for Reactive Functional Groups and Potential Synthons for Hybrid Materials. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (75), 10370–10373.
- (40) Goseki, R.; Hirai, T.; Kakimoto, M. A.; Hayakawa, T. Iron Oxide Arrays Prepared from Ferrocene- and Silsesquioxane-Containing Block Copolymers. *Int. J. Polym. Sci.* **2012**, *2012*, No. 692604.
- (41) Do Carmo, D. R.; Paim, L. L.; Stradiotto, N. R. Ferrocene Adsorbed into the Porous Octakis(Hydridodimethylsiloxy) Silsesquioxane after Thermolysis in Tetrahydrofuran Media: An Applied Surface for Ascorbic Acid Determination. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47* (4), 1028–1033.
- (42) Abad, D. R.; Henig, J.; Mayer, H. A.; Reißig, T.; Speiser, B. Redox-Active Silica Nanoparticles. 9. 1 Synthesis, Electrochemistry, and Diffusion Properties of Caged Octakis(N-ferrocenoyl-3-Aminopropyl)Silsesquioxane. *Organometallics* **2014**, *33*, 4777–4783.
- (43) Yan Song, X.; Ping Geng, H.; Li, Q. F. The Synthesis and Characterization of Polystyrene/Magnetic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites. *Polymer* **2006**, *47* (9), 3049–3056.
- (44) Feng, X.; Zhu, S.; Yue, K.; Su, H.; Guo, K.; Wesdemiotis, C.; Zhang, W.-B.; Cheng, S. Z. D.; Li, Y. T10 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Shape Amphiphiles with Diverse Head Functionalities via “Click” Chemistry. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (9), 900–905.
- (45) Yang, X.; Liu, H. Diphenylphosphine-Substituted Ferrocene/Silsesquioxane-Based Hybrid Porous Polymers as Highly Efficient Adsorbents for Water Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (29), 26474–26482.
- (46) Song, X.; Cheng, B.; Xing, J. The Thermal Properties of Polystyrene/Magnetic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites Prepared under Magnetic Field. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *335–336*, 203–206.
- (47) Yang, X.; Liu, H. Ferrocene-Functionalized Silsesquioxane-Based Porous Polymer for Efficient Removal of Dyes and Heavy Metal Ions. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (51), 13504–13511.
- (48) Han, D.; Liu, Z. Q.; Zhou, D. L.; Deng, Y. Y.; Xiu, H.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. Facile Construction of Porous Magnetic Nanoparticles from Ferrocene-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Containing Microparticles for Dye Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (20), 9532–9540.
- (49) Cuadrado, I.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Moran, M.; Losada, J.; Belsky, V. Dendrimers Containing Organometallic Moieties Electronically Communicated. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (32), 7613–7614.
- (50) Rzonsowska, M.; Mituła, K.; Duszczak, J.; Kasperkowiak, M.; Januszewski, R.; Grześkiewicz, A.; Kubicki, M.; Głowacka, D.; Dudziec, B. Unexpected and Frustrating Transformations of Double-Decker Silsesquioxanes. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (2), 379–390.
- (51) Djoumessi Yonkeu, A. L.; Ndipingwi, M. M.; Ikpo, C.; Nwambaekwe, K.; Yussuf, S.; Tesfay, H.; Iwuoha, E. Photoluminescence Quenching of a Novel Electroconductive Poly-(Propylene Thiophenoimine)-Co-Poly(Ethylenedioxy Thiophene) Star Copolymer. *Polymers* **2020**, *12* (12), 2894.
- (52) Nguyen, P.; Gómez-Elipé, P.; Manners, L. Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (6), 1515–1548.
- (53) García Armada, M. P.; Losada, J.; López-Villanueva, F. J.; Frey, H.; Alonso, B.; Casado, C. M. Electrochemical and Bioelectrocatalytic Properties of Novel Block-Copolymers Containing Interacting Ferrocenyl Units. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (16), 2803–2811.
- (54) Richardson, D. E.; Taube, H. Determination of E_{2o} - E_{1o} in Multistep Charge Transfer by Stationary-Electrode Pulse and Cyclic Voltammetry: Application to Binuclear Ruthenium Amines. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (7), 1278–1285.
- (55) Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10* (C), 247–422.
- (56) D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. A Cautionary Warning on the Use of Electrochemical Measurements to Calculate Comproportionation Constants for Mixed-Valence Compounds. *Dalton Trans.* **2004**, No. 23, 3950–3954.
- (57) Laviron, E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101* (1), 19–28.
- (58) Laviron, E.; Roullier, L.; Degrand, C. A Multilayer Model for the Study of Space Distributed Redox Modified Electrodes. Part II. Theory and Application of Linear Potential Sweep Voltammetry for a Simple Reaction. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *112* (1), 11–23.
- (59) Murray, R. W. *Molecular Design of Electrode Surfaces*; Wiley: New York, 1992.
- (60) Laviron, E.; Roullier, L. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram for a Surface Redox Reaction with Interactions between the Adsorbed Molecules. Applications to Modified Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *115* (1), 65–74.
- (61) Armada, M. P. G.; Vallejo, E.; Villena, C.; Losada, J.; Casado, C. M.; Alonso, B. New Acetaminophen Amperometric Sensor Based on Ferrocenyl Dendrimers Deposited onto Pt Nanoparticles. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20* (6), 1551–1563.
- (62) Abruña, H. D. *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for in-Situ Interface Characterization*; VCH Publishers, 1991.
- (63) Magar, H. S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors* **2021**, *21* (19), 6578.
- (64) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; 2001.
- (65) *Prudent practices in the laboratory: handling and management of chemical hazards*; The National Academies Press: Washington, DC, 2011.

Supporting Information for

***Metallo-dendrimers Unveiled: Investigating the Formation
and Features of Double-Decker Silsesquioxane-Based
Silylferrocene Dendrimers***

Aleksandra Mrzyglód^{a,b}, M. Pilar García-Armada^c, Monika Rzonsowska^{a,b}, Beata Dudzic^{*a,b}, Marek Nowicki^{b,d}

^a*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznan, Poland. E-mail: beata.dudzic@gmail.com*

^b*Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznan, Poland*

^c*Departamento de Ingeniería Química Industrial, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain*

^d*Institute of Physics, Poznan University of Technology, Piotrowo 3, 60-965 Poznan, Poland.*

Table of Contents:

1.	General considerations	S-2-
2.	Measurements	S-2-
3.	Synthetic procedures	S-4-
4.	Additional spectra	S-5-
5.	Table of isolated compounds	S-7-
6.	Characterization data of the obtained products (1H, 13C, 29Si NMR spectra and IR spectroscopy)	S-8-
7.	Solubility of obtained products	S-14-
8.	TGA analysis	S-14-
9.	Cyclic Voltammetry studies	S-15-
10.	SEM images	S-18-
11.	References	S-18-

1. General Considerations

Tetrasilanol form of DDSQ ($C_{48}H_{44}O_{14}Si_8$) (DDSQ-4OH), was purchased from Hybrid Plastics. Acetonitrile, dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), methanol, toluene, chloroform-*d*, *n*-hexane, Karstedt's catalyst – 2% xylene solution, chlorosilanes (dichloromethylsilane, dichloromethylvinylsilane, chlorodimethylvinylsilane), 4 Å molecular sieves, triethylamine, acetic acid, Red-Al[®] and silica gel 60 were obtained from Sigma-Aldrich. Chlorodimethylsilanesilane was purchased from TCI. Ferrocene and *tert*-buthyllithium was obtained from Thermo Scientific. The following compounds were prepared according to the literature procedures: $Fc_2MeSiVi$, DDSQ-4OSiH, DDSQ-4OSiVi, DDSQ-4Si(H)₂¹⁻³. All solvents were dried by calcium hydride (CaH₂) prior to use and stored under argon over 4Å molecular sieves. All liquid substrates were dried and degassed by bulb-to-bulb distillation. All reactions were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk-line and vacuum techniques.

2. Measurements

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

¹H, ¹³C, and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) were performed on Bruker Ultra Shield 400 and 300 spectrometers using CDCl₃ as a solvent. Chemical shifts are reported in ppm with reference to the residual solvents peaks for ¹H and ¹³C and to TMS for ²⁹Si NMR.

FT-IR spectroscopy

Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Nicolet iS5 (Thermo Scientific) spectrophotometer equipped with a single reflection diamond ATR unit. In all cases, 16 scans at a resolution of 2 cm⁻¹ were collected, to record the spectra in a range of 4000-650cm⁻¹.

MALDI-TOF MS

Matrix assisted laser desorption ionization time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry was performed using a Ultraflex TOF/TOF (Bruker Daltonics, Germany) in reflection mode. The thin-layer preparation method was applied. The matrix (2,5-dihydroxybenzoic acid - DHB) was dissolved at a concentration of 20 mg/mL in mixture of 0.1% TFA in de-ionized water (70 % v/v) and acetonitrile (30% v/v). The matrix solution was spotted onto the target and dried in air. In the next step sample solution (2 mg/mL in DCM) was deposited onto the matrix spot and dried in air.

Elemental analyses (EA)

Elemental analyses (EA) were performed using a Vario EL III instrument (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) images of Pt -electrodes were taken using an FEI Quanta 250 FEG microscope. Images were taken in high vacuum mode, and accelerating voltage (5 kV). BackScattered Electrons (BSE) and Secondary Electrons (SE) images have been taken.

Cyclic voltammetry (CV)

All the electrochemical measurements were performed using an Ecochemie BV Autolab PGSTAT 12, in dichloromethane (spectrograde) with and tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate ($[n-Bu_4N][PF_6]$), 0.1 M as supporting electrolyte, both purchased from Sigma-Aldrich. The experiments were carried out in a conventional three-electrode cell at 20–21 °C with a platinum-disk working electrode ($A = 0.070 \text{ cm}^2$), a Pt wire as auxiliary electrode and a saturated Calomel (SCE) as reference electrode. Solutions for cyclic voltammetry were typically 10⁻⁴ mM and the solutions were previously deoxygenated by purging with nitrogen.

The measurements in aqueous medium were in phosphate buffer (pH = 7.0)/ NaClO₄ 0.1 M. supporting electrolyte.

The surface coverages (G) were estimated from the electroactive ferrocenyl sites in the films from the integrated charge, *Q*, of the cyclic voltammetric waves.

Preparation of modified electrodes

The Pt disk electrodes were firstly polished using 0.1 μm of alumina powder and rinsed in ultrapure water in an ultrasonic bath. Each polished electrode was pre-conditioned by cycling in 0.5 M H₂SO₄ until a stationary cyclic voltammogram was obtained. Finally, the electrodes were rinsed successively with water and acetone and allowed to dry at room temperature. The films were deposited on the Pt electrodes (vs. SCE) from an electrolyte bath containing approximately 10⁻⁴ M Fc in 0.1 M tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (TBAH)/dichloromethane.

Electrode of **G1-DDSQ-Fc₈** was prepared by the controlled-potential electrolysis at 1 V for 5 min (**G1-DDSQ-Fc₈**-potentiostatic).

Electrodes of **G2-DDSQ-Fc₁₆** were prepared as follows:

- the first one by repeated cycling (20 cycle) between 0.0 to 1.0 V (**G2-DDSQ-Fc₁₆**-potentiodynamic).
- the second one was busked *via* controlled-potential electrolysis at 1.0 V for 5 min (**G2-DDSQ-Fc₁₆**-potentiostatic).

The modified electrodes were rinsed with dichloromethane and allowed to dry at room temperature. The surface coverage of electroactive ferrocenyl sites in the film (*I*) was determined from the integrated charge of the cyclic voltammetric waves.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Electrochemical impedance spectroscopy measurements were carried out at 0.2 V vs. Ag/AgCl electrode over the frequency range of 0.1 to 10,000 Hz with 10 mV AC perturbation in 10 mM K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ (1:1) containing 0.1 M KCl.

Scanning electron microscopy

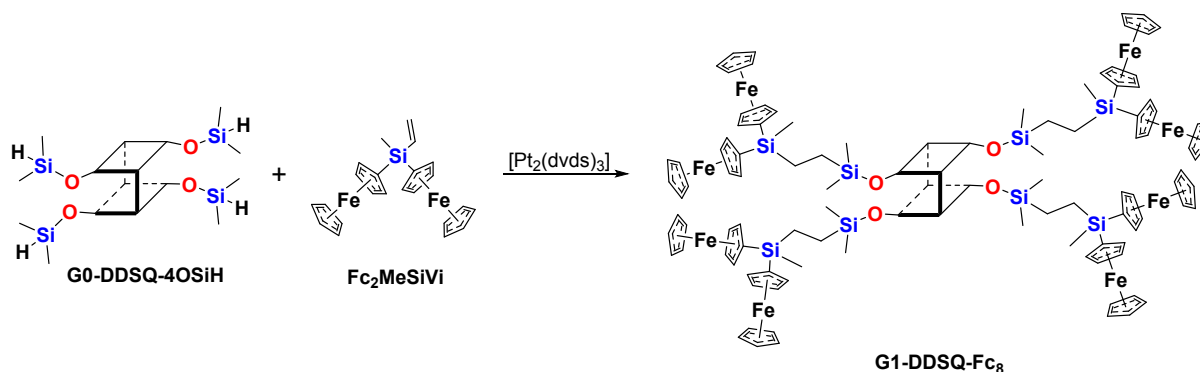
Scanning Electron Microscopy (SEM) images were taken using an FEI Quanta 250 FEG microscope equipped with an EDAX EDS or vCD detector. Images were taken in high vacuum mode, and accelerating voltage (5 kV). Thin films of samples were fabricated on Pt wires using cyclic voltammetry technique: controlled-potential electrolysis at E= 1.0 V for 5 min for **G1-DDSQ-Fc₈** and repeated cycling (20 cycle) between 0.0 to 1.0 V for **G2-DDSQ-Fc₁₆**.

Thermogravimetric Analysis (TGA)

The analyses were performed using a TGA/DSC 1 Mettler-Toledo thermal gravimetric apparatus. The analyses were performed in a nitrogen atmosphere (flow of 60 mL/min), from ambient temperature to 700 °C at the heating rate of 10 °C/min. The temperature of initial degradation (T^{5%} and T^{10%}) was taken as the onset temperature at which 5 wt% and 10 wt% of mass loss occurs, respectively.

3. Synthetic procedures

General synthetic procedure for the ferrocene-substituted silsesquioxanes obtained *via* hydrosilylation - exemplary reaction for the synthesis of **G1-DDSQ-Fc₈**



The synthetic protocol is presented for **G1-DDSQ-Fc₈** as an example. To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **G0-DDSQ-4OSiH** (0.102 g, 0.08 mmol), toluene (3 mL) and **Fc₂MeSiVi** (0.166 g, 0.38 mmol) were placed in an argon atmosphere. The reaction was heated to 40 °C and $[Pt_2(dvds)_3]$ (3.58 μ L, 0.31×10^{-3} mmol) was added. The reaction mixture was kept at 95 °C for 24 h. After cooling it to room temperature, the reaction mixture was transferred to a flask and evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in DCM and transferred onto a dry chromatographic column (silica gel 60) and DCM was allowed to evaporate overnight. Next, the unreacted **Fc₂MeSiVi** was washed out with *n*-hexane:THF (80:1) as a eluent. After that, the **G1-DDSQ-Fc₈** was eluted with *n*-hexane:DCM (2:3). Evaporation of eluent gave an analytically pure sample of **G1-DDSQ-Fc₈** in 74% yield.

4. Additional spectra

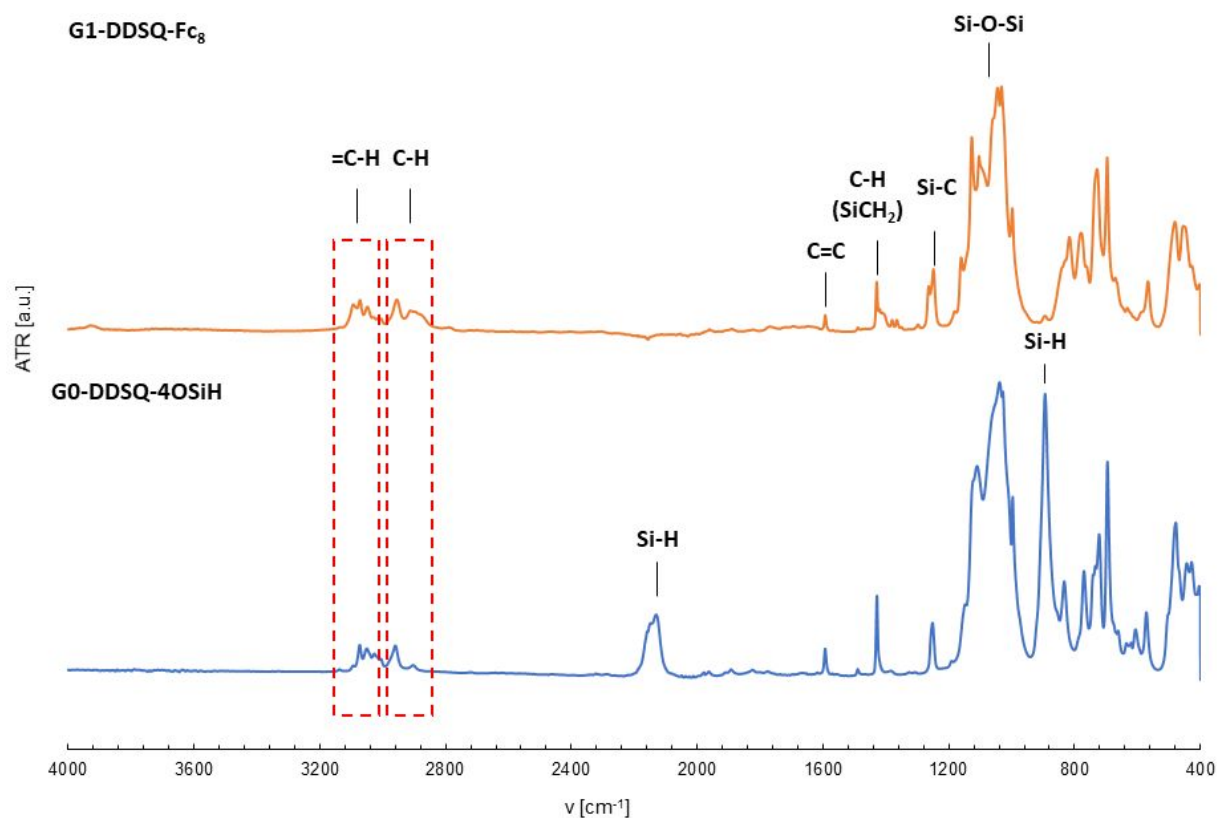


Figure S1 FT-IR stacked spectra of G0-DDSQ-4OSiH (blue) and G1-DDSQ-Fc₈ (orange) for isolated compounds.

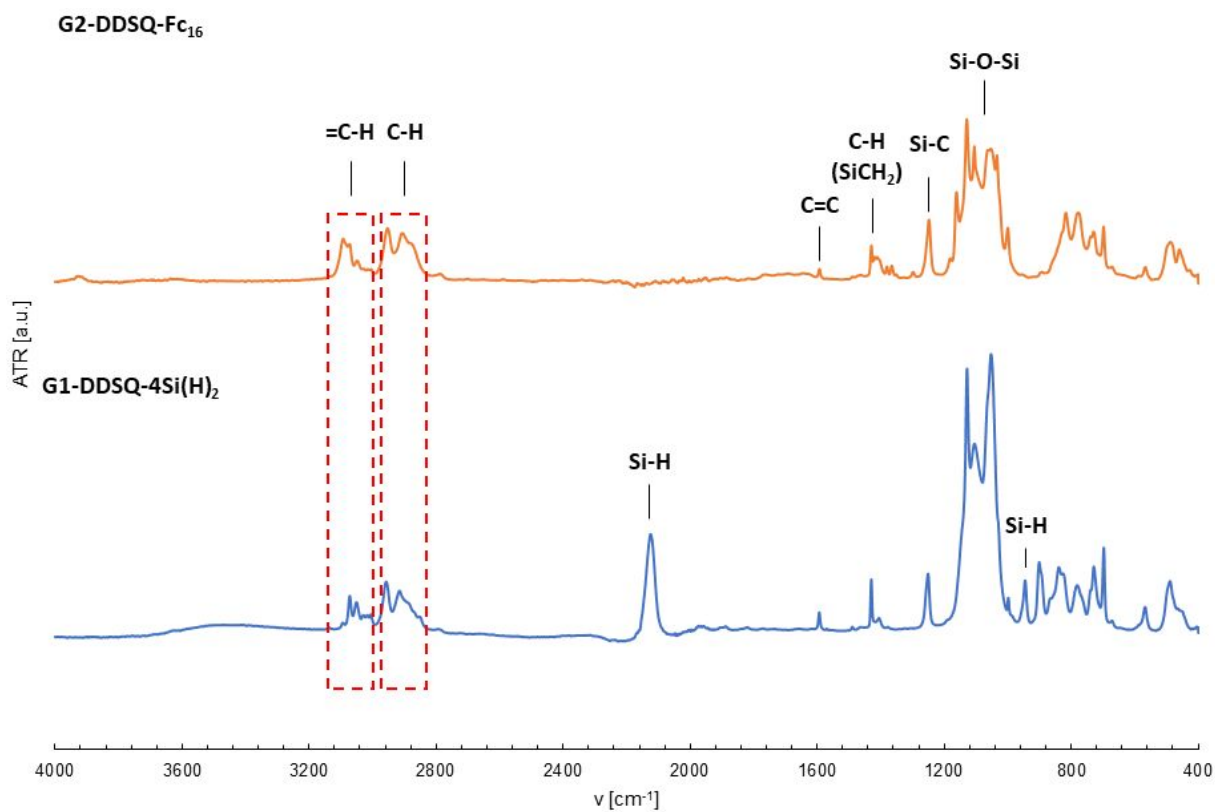


Figure S2 FT-IR stacked spectra of G1-DDSQ-4Si(H)₂ (blue) and G2-DDSQ-Fc₁₆ (orange) for isolated compounds.

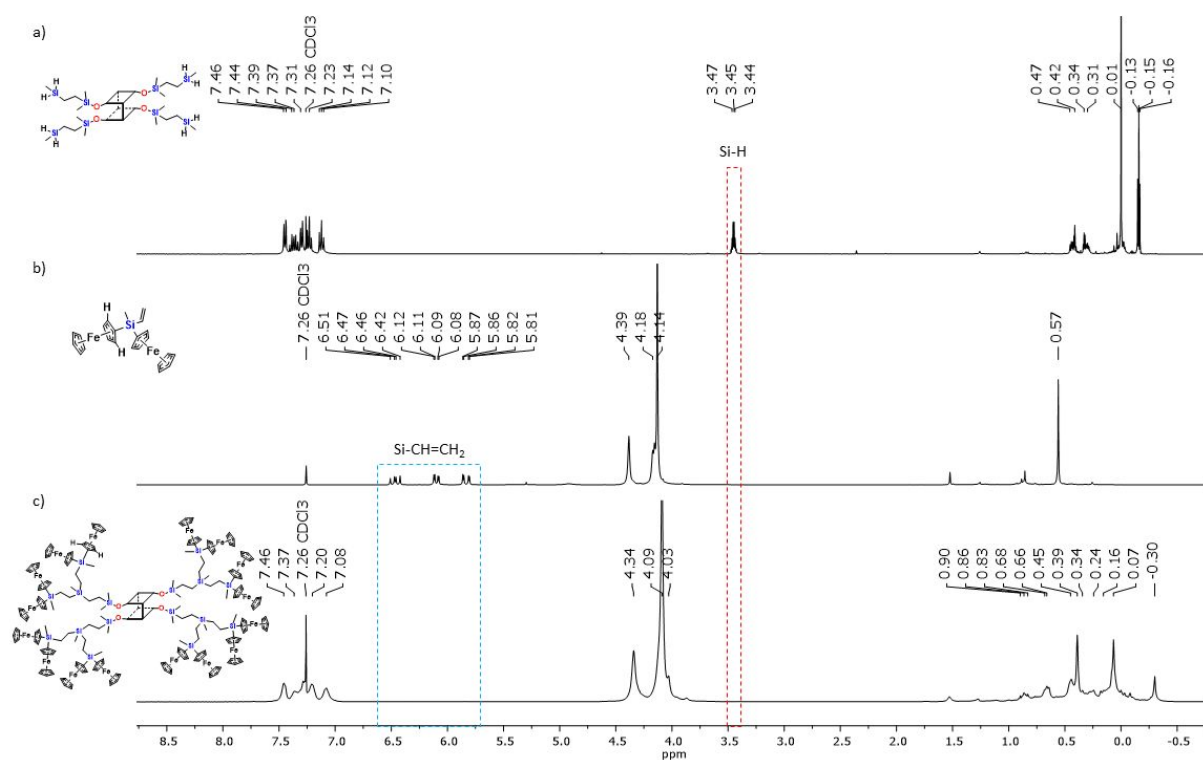
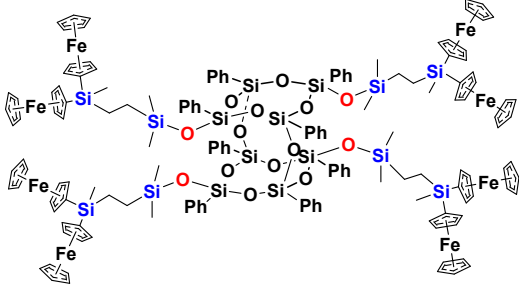
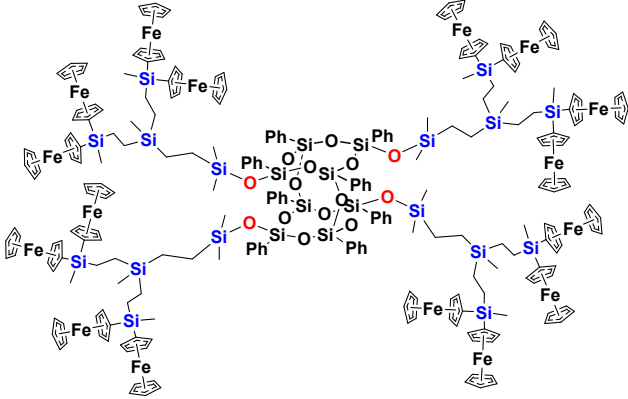


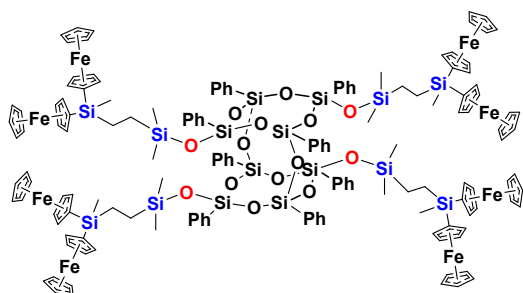
Figure S3 A selected range of stacked ^1H NMR spectra of a) **G1-DDSQ-4Si(H)₂**, b) **Fc₂MeSiVi**, c) **G2-DDSQ-Fc₁₆**.

5. Table of isolated compounds

Structure	Compound Abbrev.	Isolation yield [%]	Page
 <p>The structure shows a central dendritic core consisting of a silicon atom bonded to two oxygen atoms, which are further bonded to silicon atoms, creating a branched network. This core is terminated with eight ferrocene (Fc) groups, each represented by a sandwich structure of two iron atoms with a cyclopentadienyl ring in between. The silicon atoms are also bonded to phenyl (Ph) groups.</p>	G1-DDSQ-Fc ₈	74	S-8-
 <p>The structure is similar to G1-DDSQ-Fc₈ but represents a second generation dendrite. It features a more complex, branched silicon-oxygen network, resulting in a total of sixteen ferrocene (Fc) groups attached to the periphery. The silicon atoms are also bonded to phenyl (Ph) groups.</p>	G2-DDSQ-Fc ₁₆	60	S-10-

6. Characterization data of the obtained products (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR spectra and IR spectroscopy)

G1-DDSQ-Fc₈



Orange solid. Isolated Yield 74%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.08 (m, 24H, -SiCH₃), 0.19 (s, 12H, -SiCH₃), 0.46-0.90 (m, 16H, -CH₂-), 3.90 (s, 10H, -Fc), 3.97 (s, 46H, -Fc), 4.26 (s, 16H, -Fc), 7.11-7.13 (m, 8H, Ph), 7.21 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 8H, Ph), 7.32 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 8H, Ph), 7.36-7.38 (m, 8H, Ph), 7.48 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 8H, Ph).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -3.16 (Si-CH₃), -0.23 (Si-CH₃), 7.67 (Si-CH₂), 10.65 (Si-CH₂), 68.46 (-Fc), 70.63-70.78 (-Fc), 73.68 (-Fc), 127.71-127.74 (Ph), 129.90 (Ph), 130.26 (Ph), 131.84 (Ph), 133.68 (Ph), 134.37-134.48 (Ph).

^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.62 (-Si-O), -4.76 (-Si-Fc), -75.99, -78.61 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm^{-1}): 3093.54, 3072.39 (C-H), 3048.84 (C-H phenyl), 2955.29, 2911.64 (C-H), 1593.08, 1429.39 (C=C phenyl), 1264.43, 1248.94 (Si-C), 1160.79, 1127.13, 1104.00, 1045.33, 1032.74 (Si-O-Si), 998.17 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{O}_{13}\text{Si}_9$ (%): C, 58.03; H, 5.40; found: C, 58.26; H, 5.42.

MALDI-TOF MS: Calcd. for $\text{C}_{148}\text{H}_{166}\text{Fe}_8\text{O}_{14}\text{Si}_{16}^{2+}$: m/z 3062.3370 $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$. Found: 3062.3106.

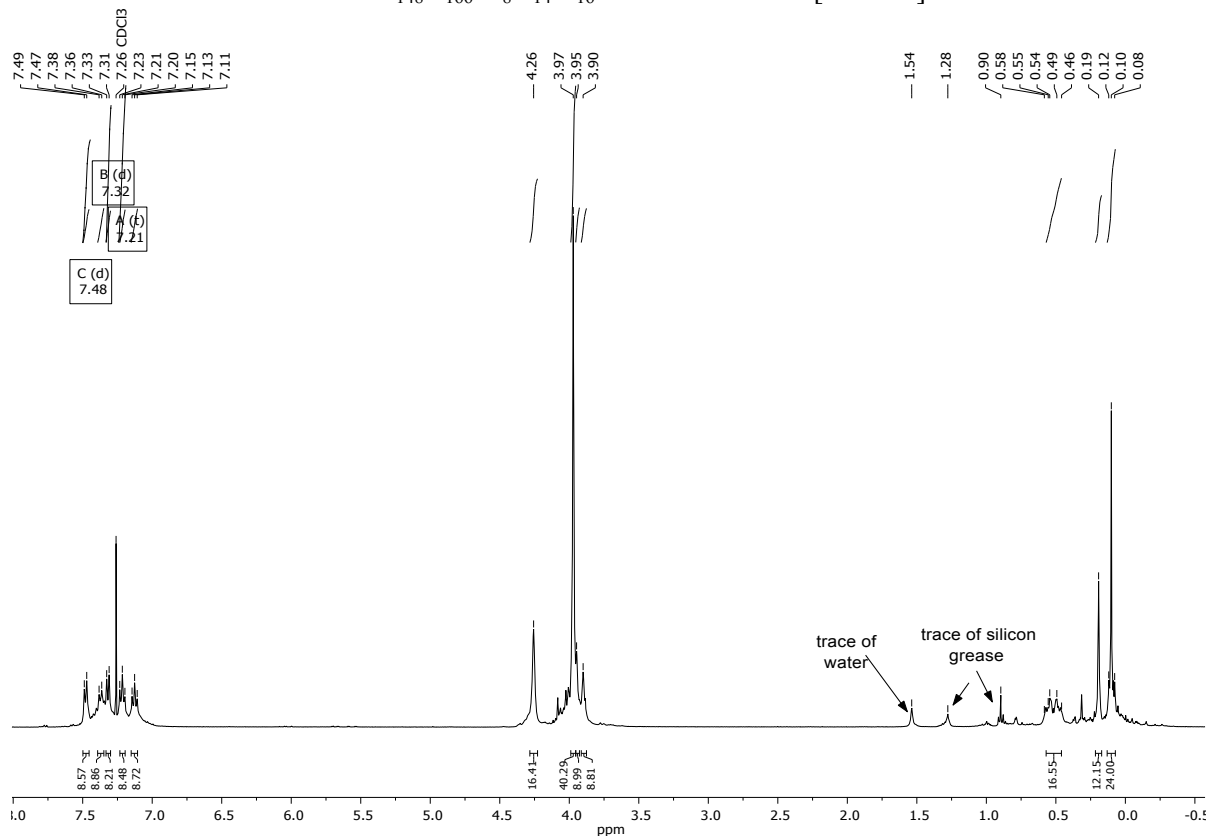


Figure S4 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-DDSQ-Fc₈.

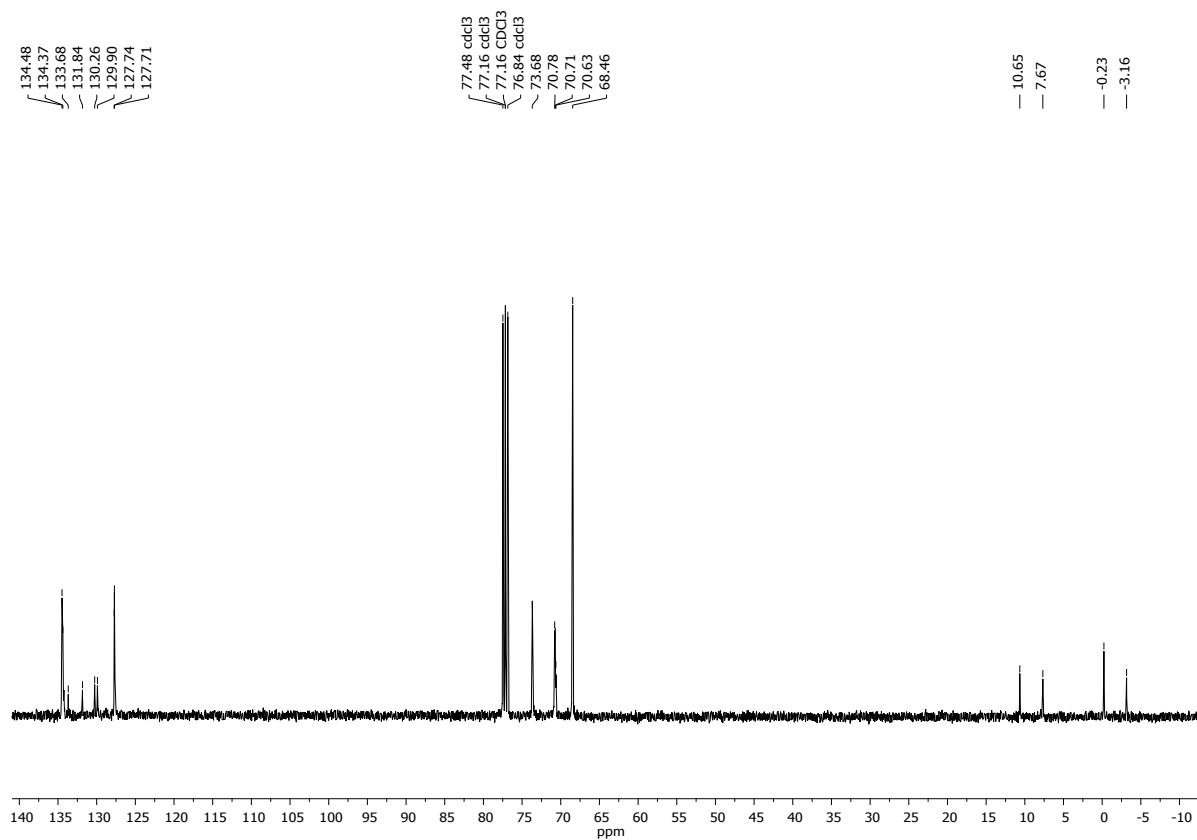


Figure S5 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-DDSQ-Fc₈**.

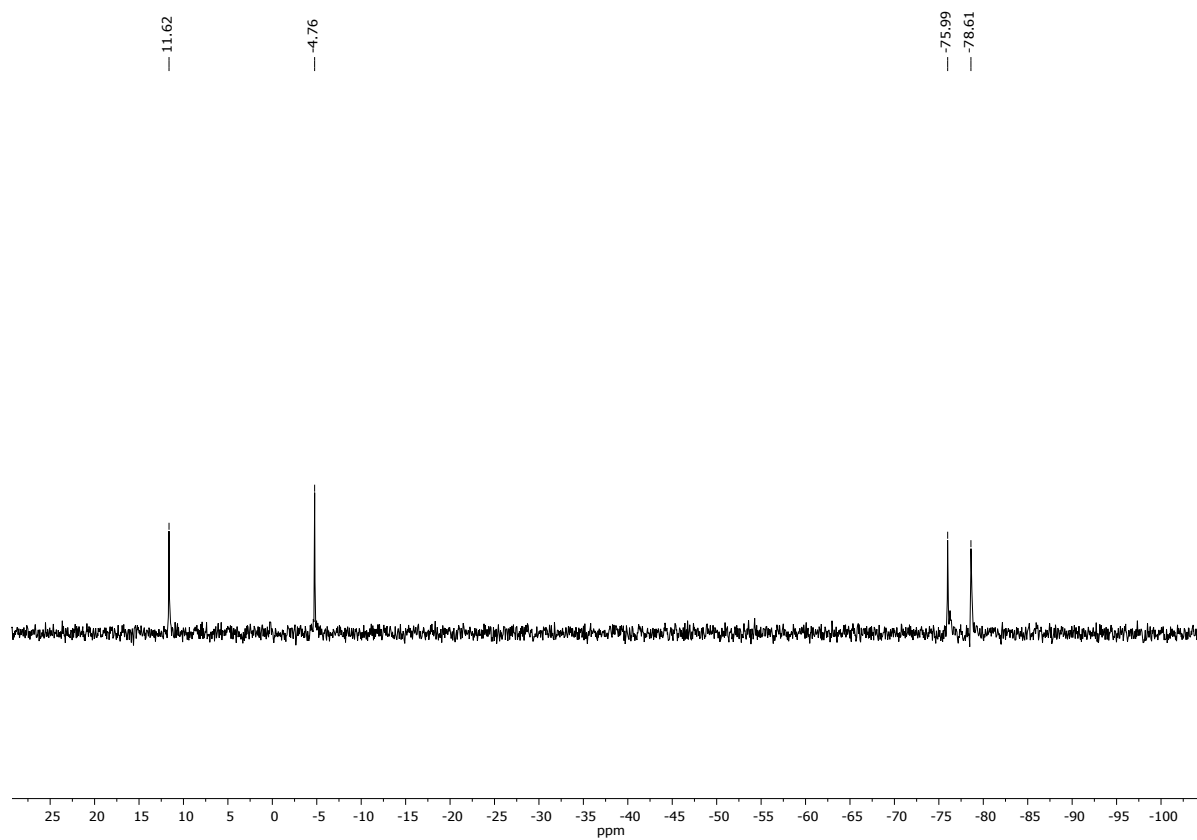


Figure S6 ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-DDSQ-Fc₈**.

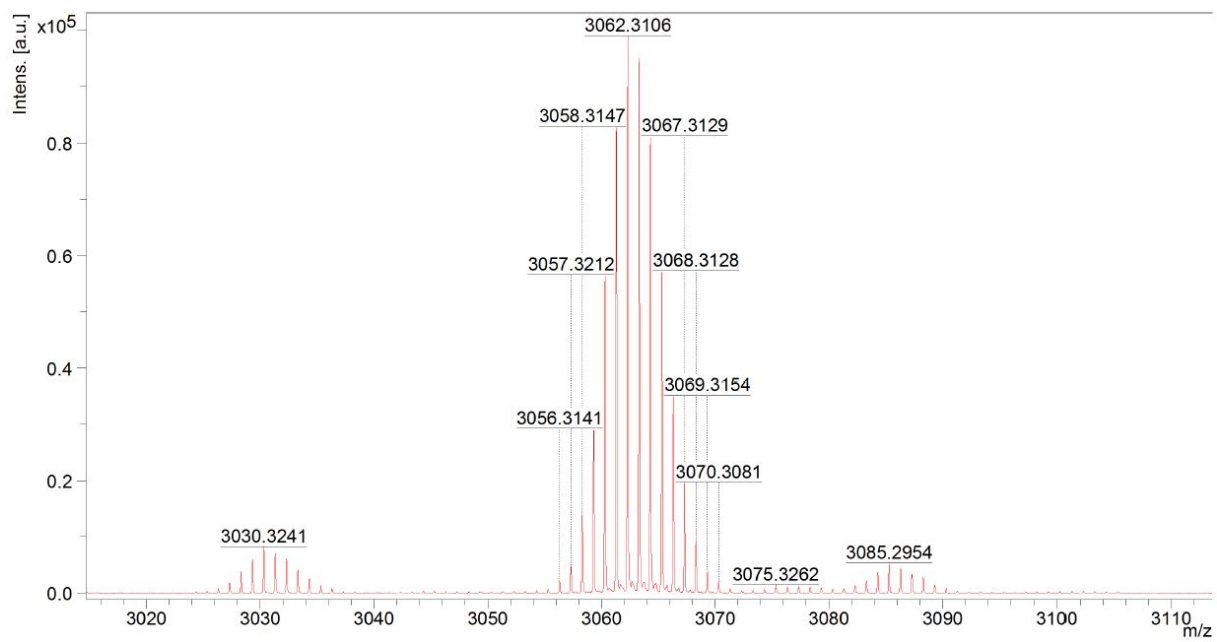
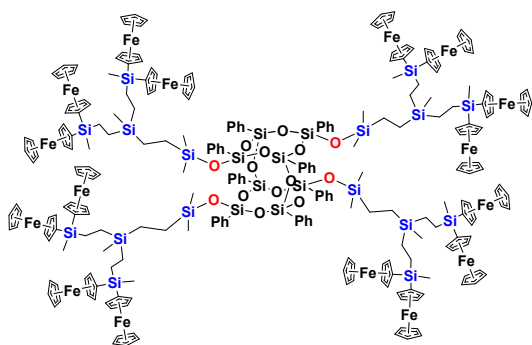


Figure S7 MALDI-TOF-MS spectrum of **G1-DDSQ-Fc₈**.

G2-DDSQ-Fc₁₆



Orange solid. Isolated Yield 60%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.30 (s, 12H, -SiCH₃), 0.07 (s, 24H, -SiCH₃), 0.16-0.18 (m, 8H, -CH₂-), 0.24-0.28 (m, 8H, -CH₂-), 0.39 (s, 24H, -SiCH₃), 0.45 (s, 8H, -CH₂-), 0.64-0.68 (m, 16H, -CH₂-), 0.84-0.90 (m, 8H, -CH₂-), 4.06 (d, *J*_{H-H} = 24.2 Hz, 112H, -Fc), 4.34 (s, 32H, -Fc), 7.08 (s, 8H, Ph), 7.21 (s, 8H, Ph), 7.29 (s, 8H, Ph), 7.37 (s, 8H, Ph), 7.46 (s, 8H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -6.79 (Si-CH₃), -3.07 (Si-CH₃), -0.21 (Si-CH₃), 4.16 (Si-CH₂), 5.05 (Si-CH₂), 8.46 (Si-CH₂), 10.26 (Si-CH₂), 68.28-68.60 (-Fc), 70.82-70.97 (-Fc), 73.76 (-Fc), 127.62 (Ph), 129.86, 130.21 (Ph), 131.85 (Ph), 133.67 (Ph), 134.33-134.44 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.54 (-Si-O), 8.04 (-Si-CH₂), 1.47 (-Si-Fc), -4.68 (-Si-Fc), -76.04, -78.67 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3093.17, 3072.71 (C-H), 3048.61 (C-H phenyl), 2953.01, 2906.28 (C-H), 1593.05, 1429.41 (C=C phenyl), 1264.45, 1247.79 (Si-C), 1160.60, 1127.65, 1104.36, 1047.14, 1032.70 (Si-O-Si), 998.62 (C-H phenyl).

EA: Anal. calcd for C₂₅₂H₂₉₂O₁₄Si₂₄ (%): C- 59.20, H- 5.76; found: C- 59.44; H- 5.78.

MALDI-TOF MS: Calcd. for C₂₅₂H₂₉₆Fe₁₆O₁₄Si₂₄⁴⁺: *m/z* 5112.6481 [M + 4H]⁴⁺. Found: 5112.5801.

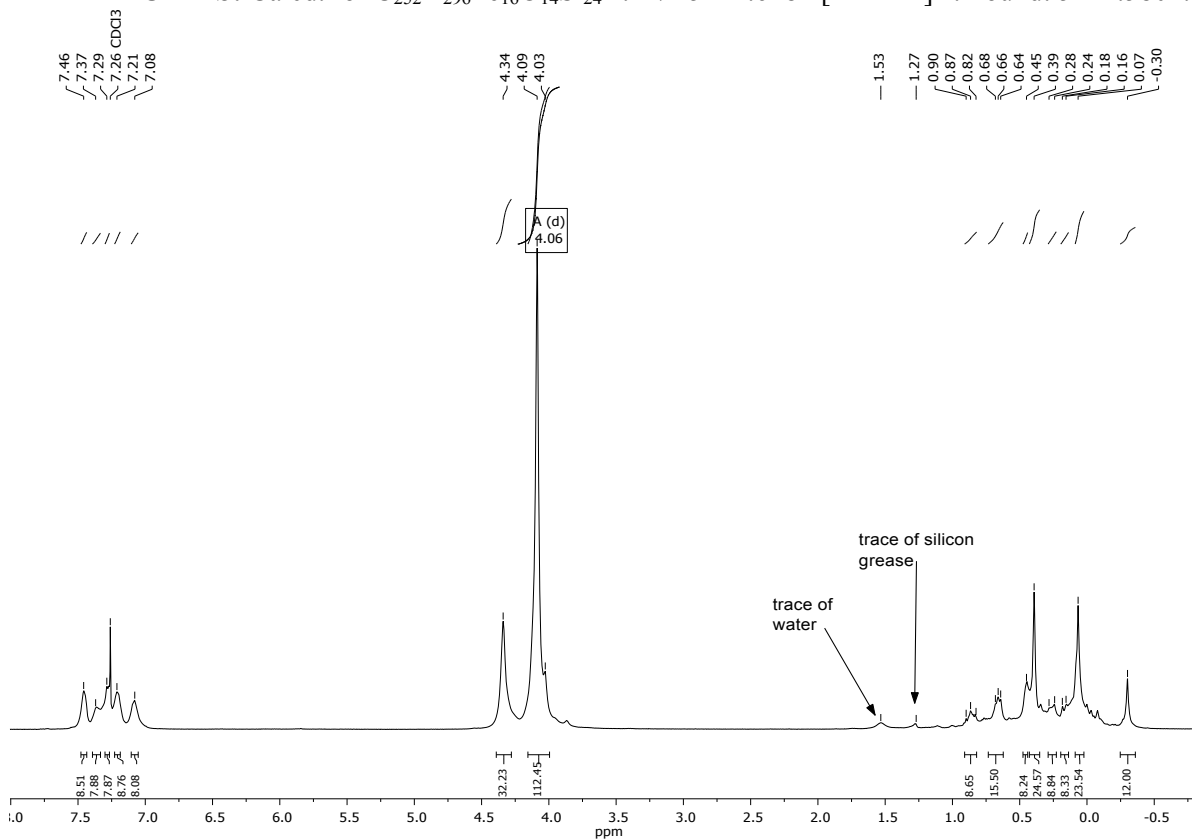


Figure S8 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spectrum of G2-DDSQ-Fc₁₆.

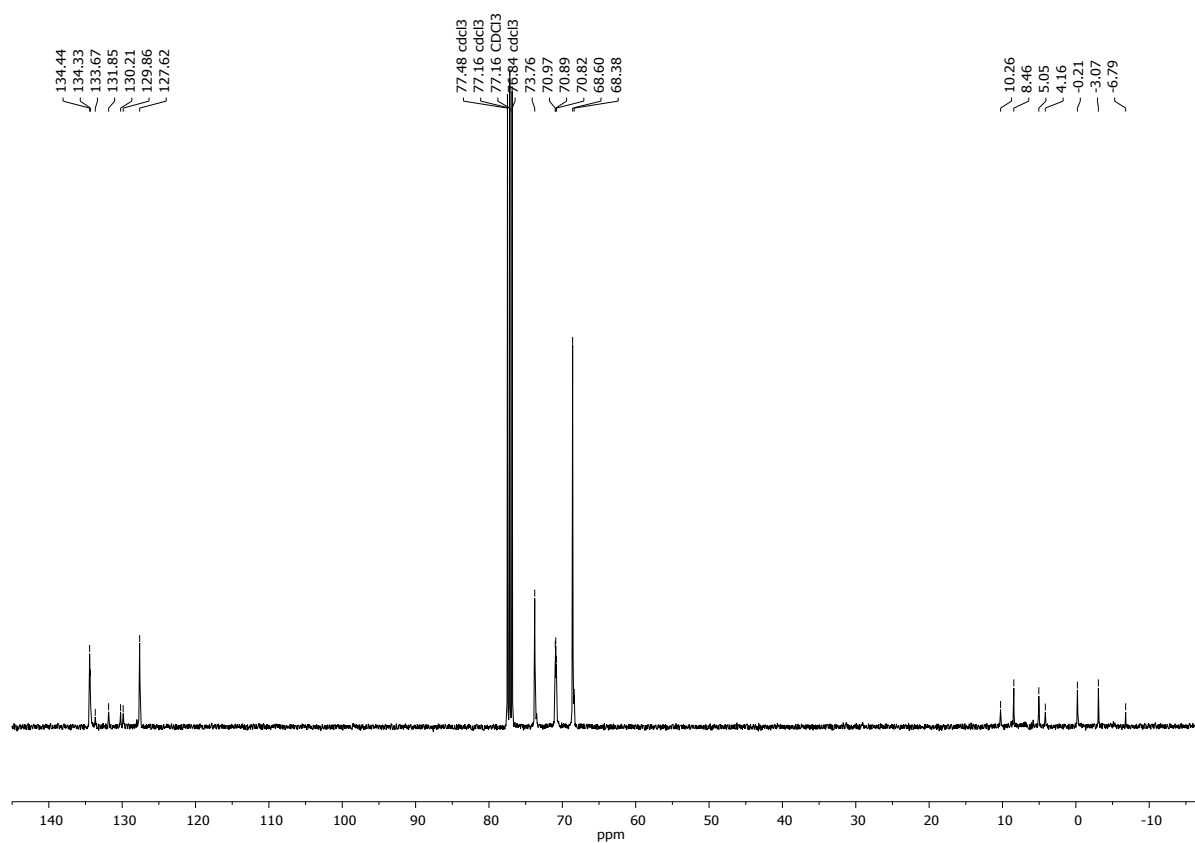


Figure S9 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G2-DDSQ-Fc₁₆**.

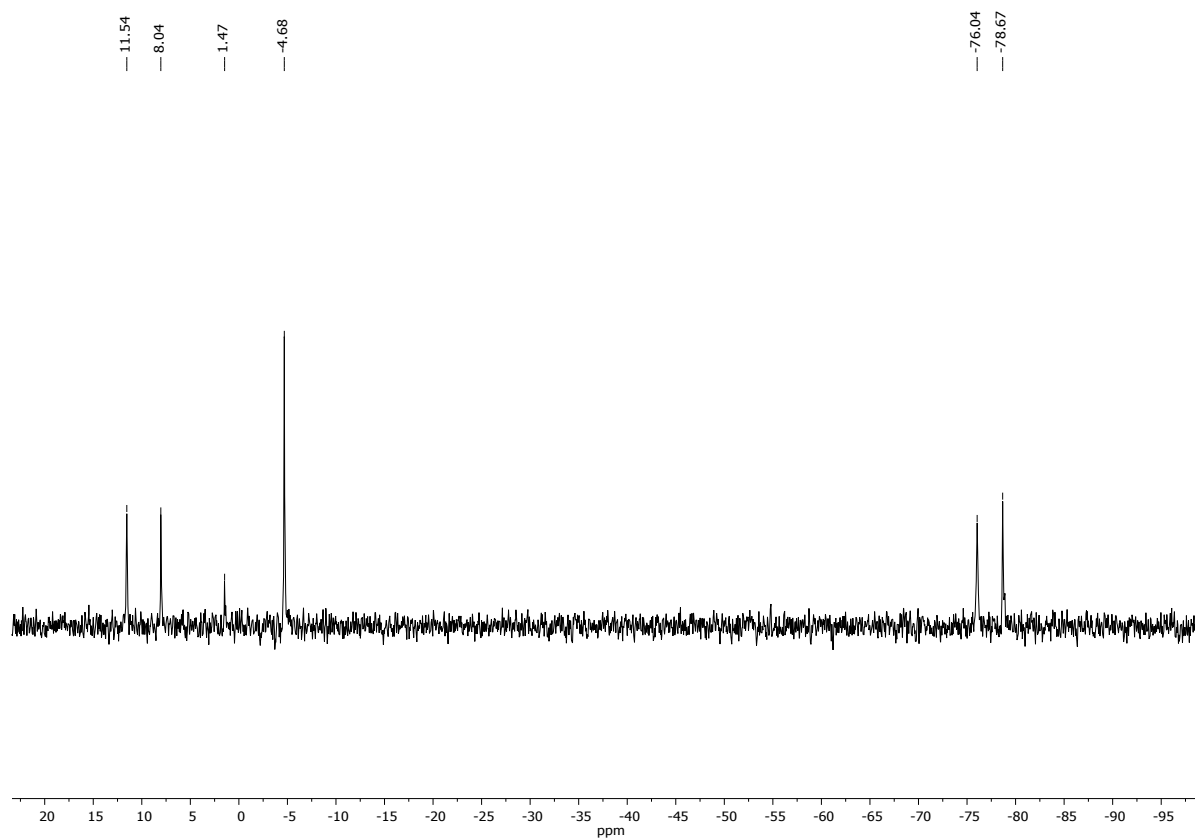


Figure S10 ^{29}Si NMR (79.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G2-DDSQ-Fc₁₆**.

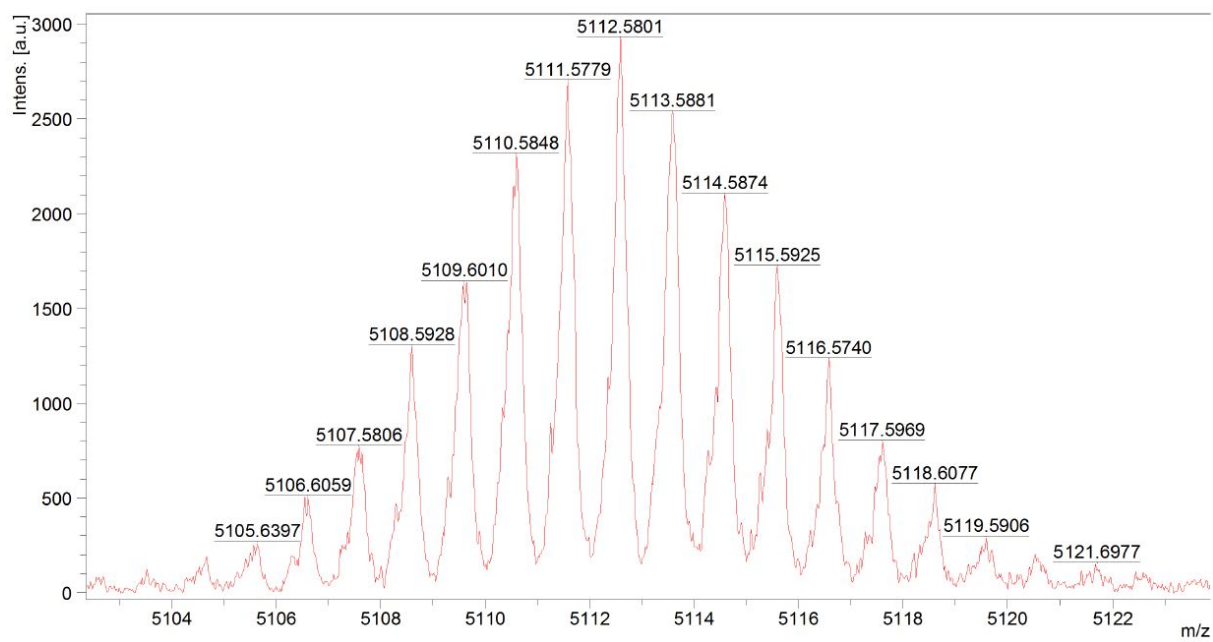


Figure S11 MALDI-TOF-MS spectrum of **G2-DDSQ-Fc₁₆**.

7. Solubility of obtained products

Table S1 The solubility of obtained systems in selected solvents.^{a)}

	G1-DDSQ-Fc₈	G2-DDSQ-Fc₁₆
DCM	20 μ L	30 μ L
Et ₂ O	40 μ L	60 μ L
THF	50 μ L	55 μ L
Toluene	55 μ L	55 μ L
MeOH	insoluble*(solid)	insoluble* (oil)
MeCN	insoluble*	insoluble*
<i>n</i> -hexane	insoluble* (yellowish)	insoluble*

^{a)} The solubility was checked for 20 mg samples; *sample was insoluble in 7 mL of solvent.

8. TGA analysis

Table S2 Thermal properties of obtained compounds measured in nitrogen.

Prod. Abbreviation	Mass Loss Temperature [°C]		Residue at 700 °C [%]
	<i>T_d</i>^{5%}	<i>T_d</i>^{10%}	
G1-DDSQ-Fc₈	431	455	61
G2-DDSQ-Fc₁₆	421	442	54

9. Cyclic Voltammetry studies

- Electrochemical studies in solution

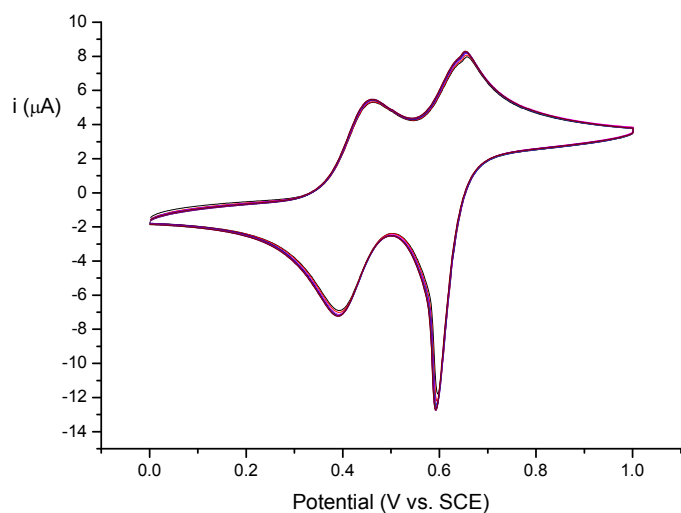


Figure S12 Successive cyclic voltammograms of dendrimer **G1-DDSQ-Fc₈** in CH_2Cl_2 solution with $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1 M solution (scan rate: 100 mV s^{-1}).

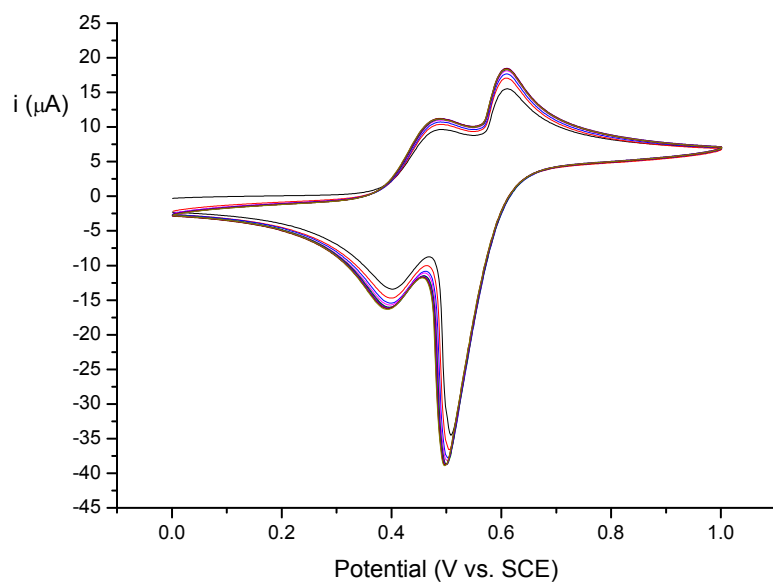


Figure S13 Successive cyclic voltammograms of dendrimers **G2-DDSQ-Fc₁₆** in CH_2Cl_2 with $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1 M solution (scan rate: 100 mV s^{-1}).

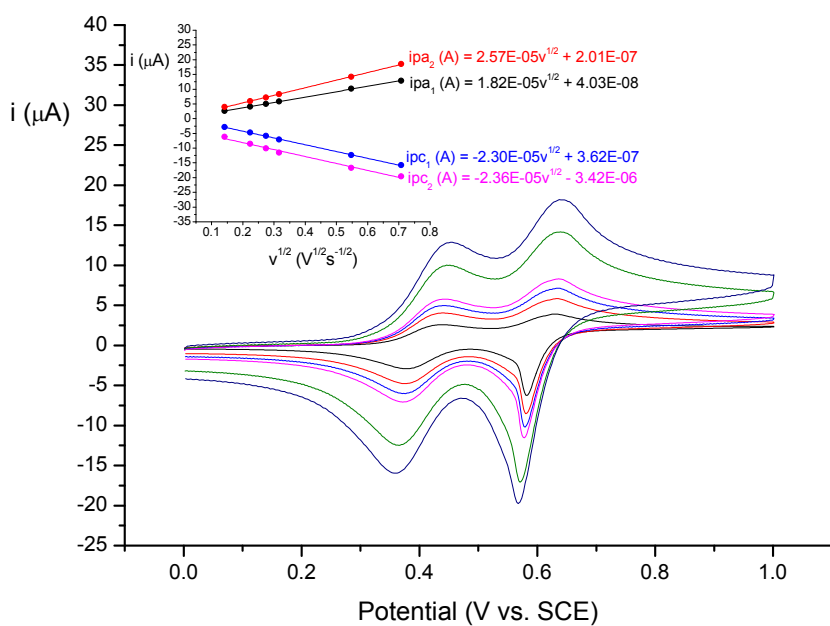


Figure S14 Increase of peak current with the successive increasing scan rate in CH_2Cl_2 solution of **G1-DDSQ-Fc₈**. Scan rates: 20, 50, 75, 100, 300 and 500 mV s^{-1} . Inset: linear dependence of the peak currents on the square root of the scan rate.

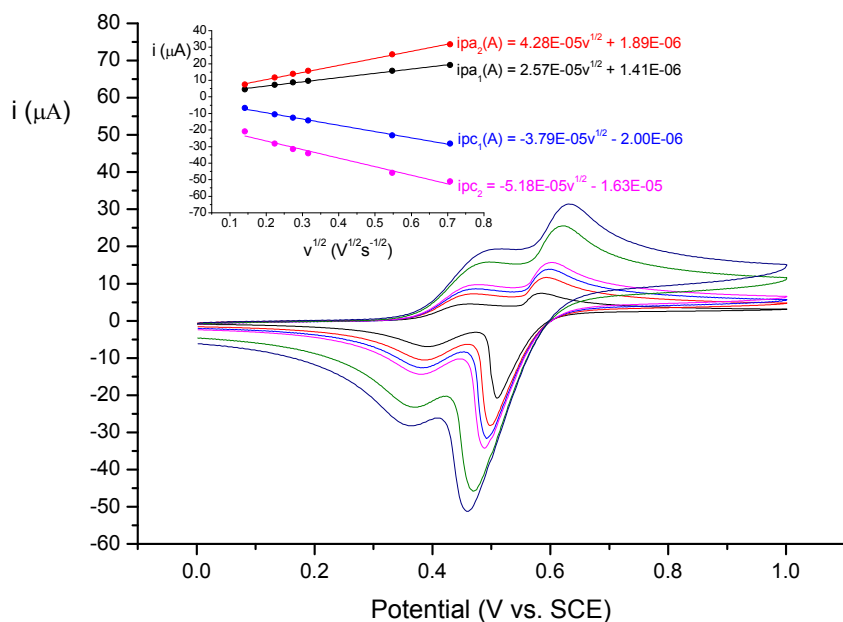


Figure S15 Increase of peak current with the successive increasing scan rate in CH_2Cl_2 solution of **G2-DDSQ-Fc₁₆**. Scan rates: 20, 50, 75, 100, 300 and 500 mV s^{-1} . Inset: linear dependence of the peak currents on the square root of the scan rate.

The comproportionation constants (K_c) calculations:

G1-DDSQ-Fc₈

$$E_1^0 = \frac{E_{pa1} + E_{pc1}}{2} = \frac{0.44 + 0.38}{2} = 0.41 \text{ V} \quad (\text{S1})$$

$$E_2^0 = \frac{E_{pa2} + E_{pc2}}{2} = \frac{0.63 + 0.58}{2} = 0.61 \text{ V} \quad (\text{S2})$$

$$\Delta E_{p2-1}^0 = 0.61 - 0.41 = 0.20 \text{ V} \quad (\text{S3})$$

$$K_c = \frac{[B]^{n_1 + n_2}}{[C]^{n_1}[A]^{n_2}} = \exp\left[\frac{(E_2^0 - E_1^0)n_1n_2F}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta E^0}{25,69}\right] = \exp\left[\frac{200\text{mV}}{25,69}\right] = 2405 \quad (\text{S4})$$

G2-DDSQ-Fc₁₆

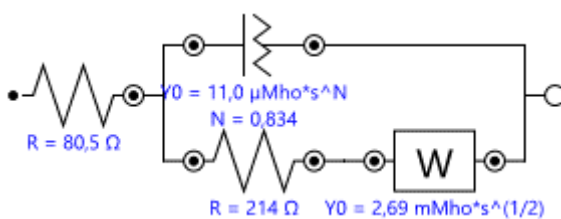
$$E_1^0 = \frac{E_{pa1} + E_{pc1}}{2} = \frac{0.46 + 0.39}{2} = 0.42 \text{ V} \quad (\text{S5})$$

$$E_2^0 = \frac{E_{pa2} + E_{pc2}}{2} = \frac{0.59 + 0.51}{2} = 0.55 \text{ V} \quad (\text{S6})$$

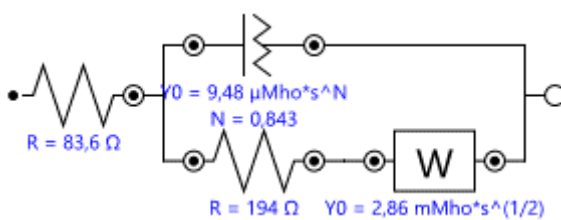
$$\Delta E_{p2-1}^0 = 0.55 - 0.42 = 0.13 \text{ V} \quad (\text{S7})$$

$$K_c = \frac{[B]^{n_1 + n_2}}{[C]^{n_1}[A]^{n_2}} = \exp\left[\frac{(E_2^0 - E_1^0)n_1n_2F}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta E^0}{25,69}\right] = \exp\left[\frac{130\text{mV}}{25,69}\right] = 157,6 = 158 \quad (\text{S8})$$

A)



B)



C)

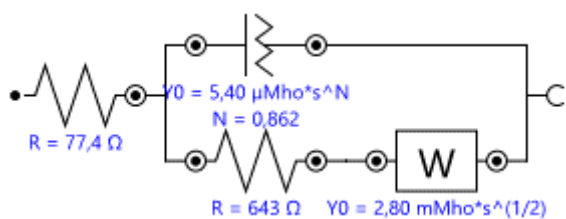


Figure S16 Equivalent circuits obtained from fit and simulation of the A) potentiostatic **G1-DDSQ-Fc₈**, B) potentiodynamic **G2-DDSQ-Fc₁₆**, and C) potentiostatic **G2-DDSQ-Fc₁₆** modified electrodes EIS data.

10. SEM images

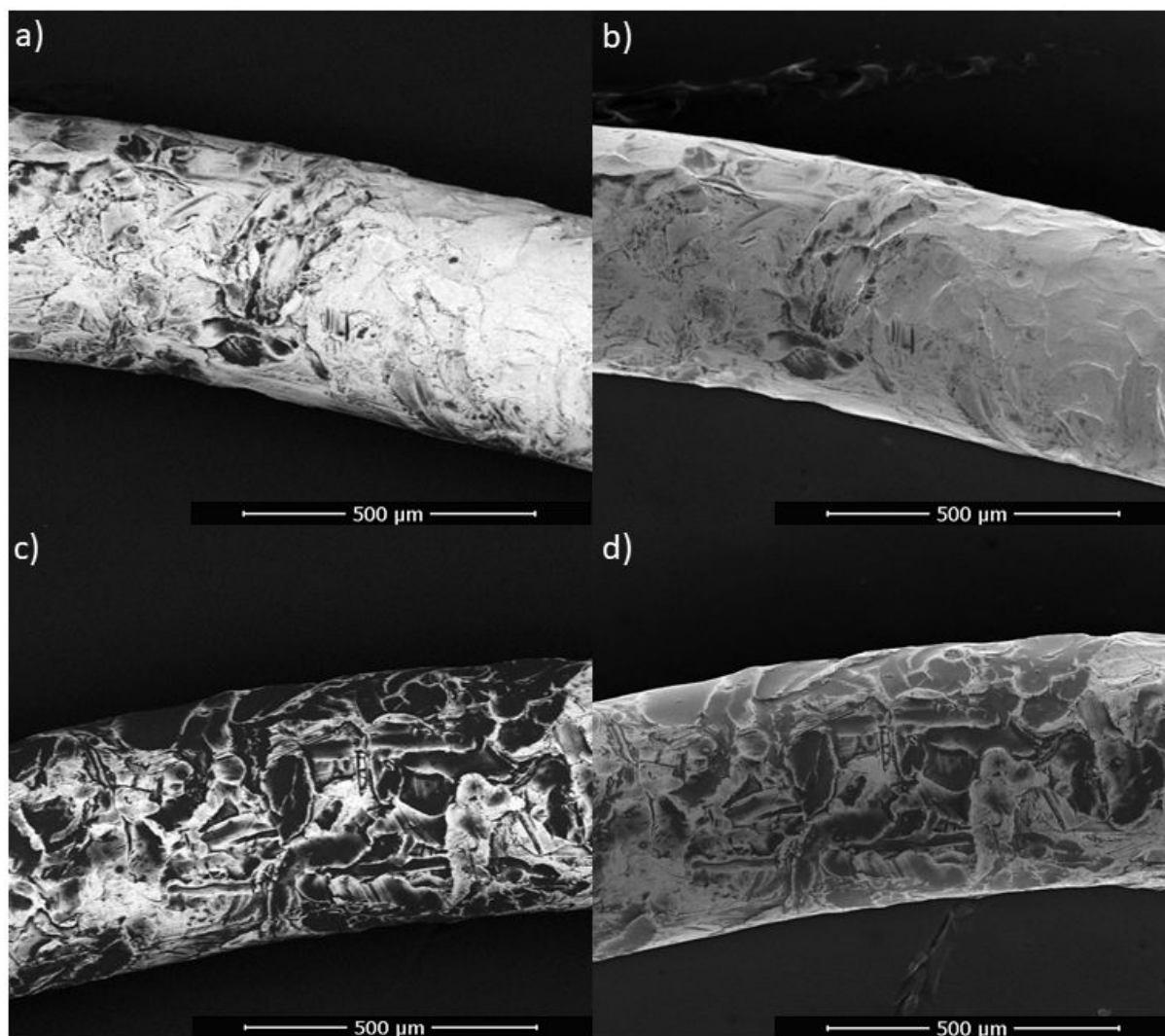


Figure S17 Scanning Electron Microscopy images of Pt wires modified by **G2-DDSQ-Fc₁₆** with using repeated cycling method (20 cycle) between 0.0 to 1.0 V: a) and c) BSE (BackScattered Electrons) images; b) and d) SE (Secondary Electrons) detector.

12. References:

- (1) Cuadrado, I.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Moran, M.; Losada, J.; Belsky, V. Dendrimers Containing Organometallic Moieties Electronically Communicated. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (32), 7613–7614.
- (2) Mituła, K.; Duszczyk, J.; Brząkański, D.; Dudziec, B.; Kubicki, M.; Marciniak, B. Tetra-Functional Double-Decker Silsesquioxanes as Anchors for Reactive Functional Groups and Potential Synthons for Hybrid Materials. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (75), 10370–10373.
- (3) Mrzygłód, A.; Januszewski, R.; Duszczyk, J.; Dutkiewicz, M.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Tricky but Repeatable Synthetic Approach to Branched, Multifunctional Silsesquioxane Dendrimer Derivatives. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4587–4596.

Exploring Polyol-Functionalized Dendrimers with Silsesquioxane Cores

Aleksandra Mrzygłód,* Monika Rzonsowska, and Beata Dudzicz*

Cite This: *Inorg. Chem.* 2023, 62, 21343–21352

Read Online

ACCESS |



Metrics & More

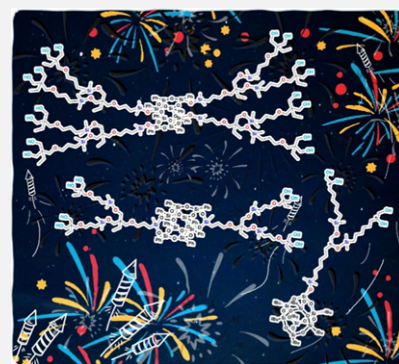


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Silsesquioxane dendrimers offer versatile structural potential, prompting our innovative synthesis of G1 and G2 polyol dendritic systems with diverse silsesquioxane cores, ranging from mono- T_8 to difunctional and tetrafunctional double-decker silsesquioxanes. Through a strategic combination of hydrosilylation and *O*-silylation reactions, we have formed an extensive compound library. A major focus was directed toward investigating the reaction conditions of G1.5 dendrimers, as well as evaluating the stability and reactivity of the novel $-O-Me_2Si-H$ group. Notably, we unveiled solubility trends of these synthesized dendritic systems in basic organic solvents, offering vital information for potential applications. Our work advances dendrimer research by unraveling intricate synthesis, reactivity, and properties. We contribute to the broader understanding of these organic–inorganic complex interactions and envisage diverse applications in multiple domains.



INTRODUCTION

Hybrid compounds, due to their organic–inorganic nature and intriguing physicochemical properties, have garnered significant interest among scientists. Such systems concern silsesquioxanes (SQs)—organosilicon compounds that are characterized by a rigid inorganic core with organic substituents attached to each silicon atom. SQs are a family of structures, which could be divided into random resins or defined architectures, i.e., ladder, open- and closed-cage silsesquioxanes and double-decker silsesquioxanes (DDSQ).^{1–6} The multiplicity of structures and the presence of various reactive groups, e.g., $Si-OH$, $Si-H$, $Si-HC=CH_2$, enable their modification by stoichiometric (condensation, nucleophilic substitution) and catalytic reactions (hydrosilylation, metathesis, Heck or Sonogashira coupling, *O*-silylation).⁴ As a result, diverse silsesquioxane-based functionalized systems are obtained that may exhibit interesting physicochemical properties that affect their possible application, resulting in the use of, i.e., materials chemistry, OLEDs, catalysis, or medicine.^{6–10} Within the great variety of functional groups, the SQs possessing hydroxyl-terminated aliphatic substituents may be of special concern.^{11–13} There are numerous scientific reports on the use of diol derivatives of SQs as comonomers of polyesters or polyurethanes^{14–24} and also in the chemistry of biomedical materials.²⁵ In addition, they have been reported in materials to remove dyes from wastewater or $Ag(I)$ ions from aqueous solutions.^{26,27}

Within the domain of organosilicon chemistry, one may encounter dendritic architectures characterized as precisely structured three-dimensional macromolecular systems. They possess a multifunctional core with widened dendrons ending

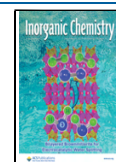
with functional/surface groups, creating respective layers called generation. There are two main methods of their synthesis, i.e., divergent (building up the monomer on the existing core) and convergent (extension of the dendron, which is connected to the core in the final stage) as well as the less known: double stage convergent method, branched monomer approach, double exponential, orthogonal coupling, Lego, and click chemistry.^{28,29} Naturally, organosilicon-based dendrimers are one of the types among macromolecular systems based on polyamidoamines, poly(propyleneimine), liquid crystalline, or peptides. The multiplicity of dendrimer structures enables the formation of compounds exhibiting interesting properties (e.g., antioxidant, antibacterial, and sorption) that determine their wide application.^{30,31} Dendritic systems with hydroxyl groups have been used as gene and drug delivery agents, MRI contrast agents, catalysts, nanoparticles, and in sorption materials.^{32–40} Within this variety of structures, the silsesquioxanes were also reported to be used as cores of dendrimers/dendrons, especially for the octafunctional T_8 -type silsesquioxane.⁴¹ However, there is a limited number of reports on their hydroxyl-terminated dendritic derivatives.^{42–46} Also, it should be emphasized that information about the appliance of DDSQ as the core of dendrimers is still scarce. This structure results in

Received: October 2, 2023

Revised: November 23, 2023

Accepted: November 28, 2023

Published: December 6, 2023



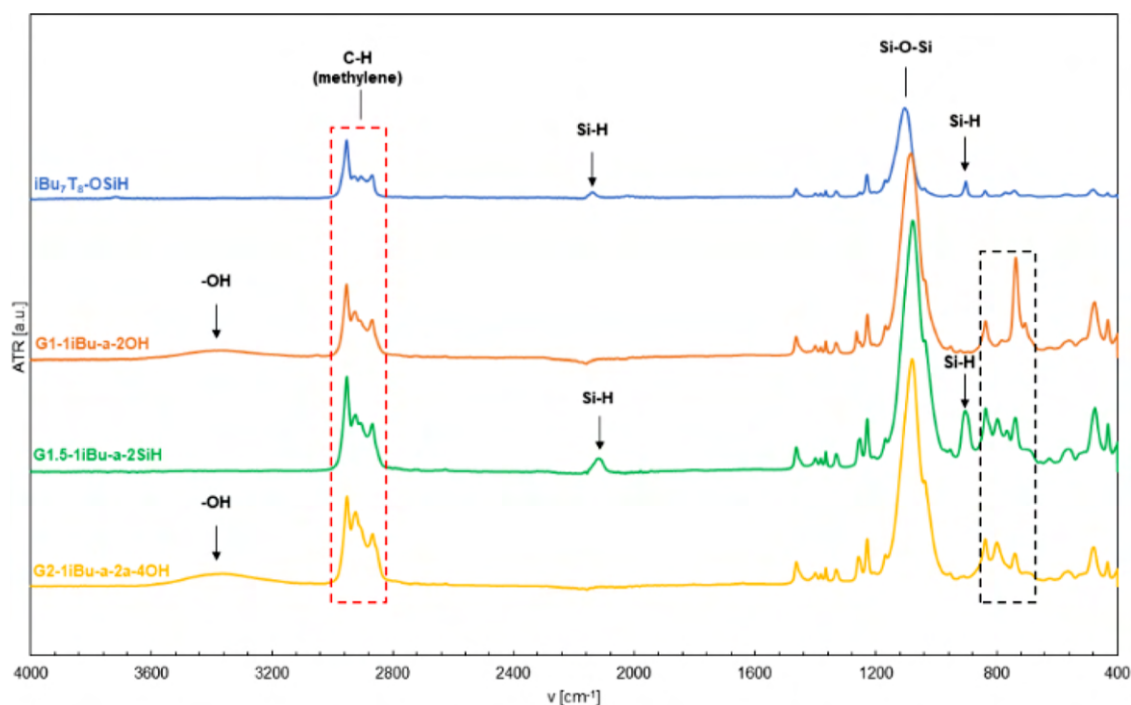
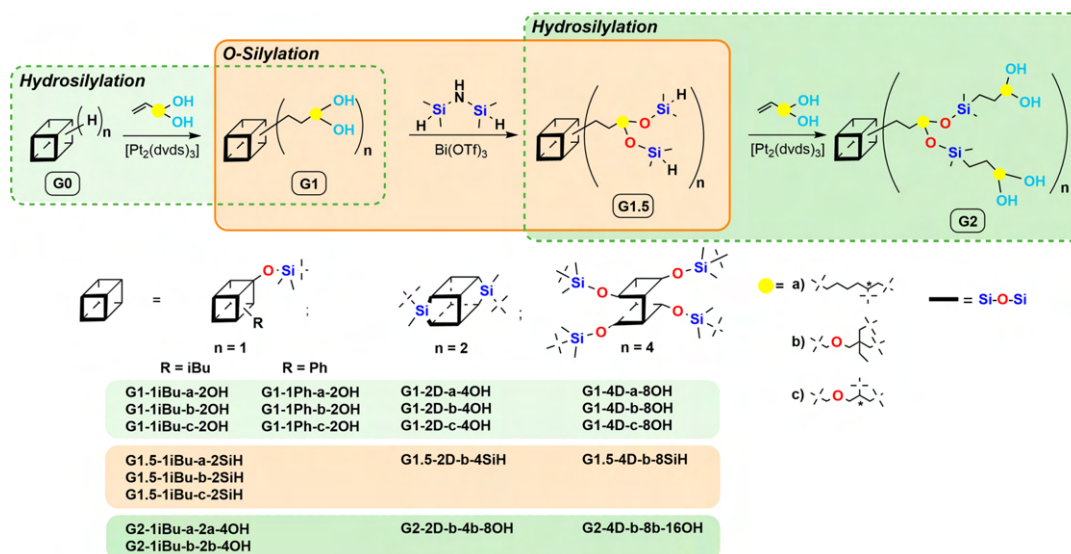
Scheme 1. Synthetic Path to Obtain Polyol Dendritic Systems with Different Silsesquioxane Cores Via Sequences of Reaction (Hydrosilylation, *O*-Silylation)

Figure 1. FT-IR stacked spectra of $\text{iBu}_7\text{T}_8\text{-OSiH}$ (blue), G1-1iBu-a-2OH (orange), G1.5-1iBu-a-2SiH (green), and G2-1iBu-a-2a-4OH (yellow) for isolated compounds. Rectangle frame is corresponding to bending (rocking) vibrations (ρ) $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-$, and CH_3 groups.

the formation of dumbbell-shaped systems rather than spherical ones.^{47,48}

This paper presents the synthesis of G1, G1.5, and G2 diol dendritic systems with different silsesquioxane cores: mono-type T_8 SQs, di- and tetrafunctional double-decker silsesquioxane. The research methodology is based on a sequence of hydrosilylation, *O*-silylation, and rehydrosilylation reactions (Scheme 1). Within the course of studies, various purification methods were verified, in particular, for the G1 and G2 systems. Moreover, the methodology of hydrogen substitution in hydroxyl groups was elaborated to obtain a new reactive $-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$ unit.

RESULT AND DISCUSSION

Synthesis of the First Generation of Polyol Dendrimers with Silsesquioxane Cores. The results of the research conducted can be divided into a few stages.

1. The first was the synthesis of G1 generation with hydroxyl groups with different types of silsesquioxane cores and the development of an efficient purification methodology.
2. Elaboration of the appropriate reaction conditions to obtain the G1.5 generation with $\text{Si}-\text{H}$ groups.
3. The last step was the synthesis of polyol dendrimers of the G2 generation.

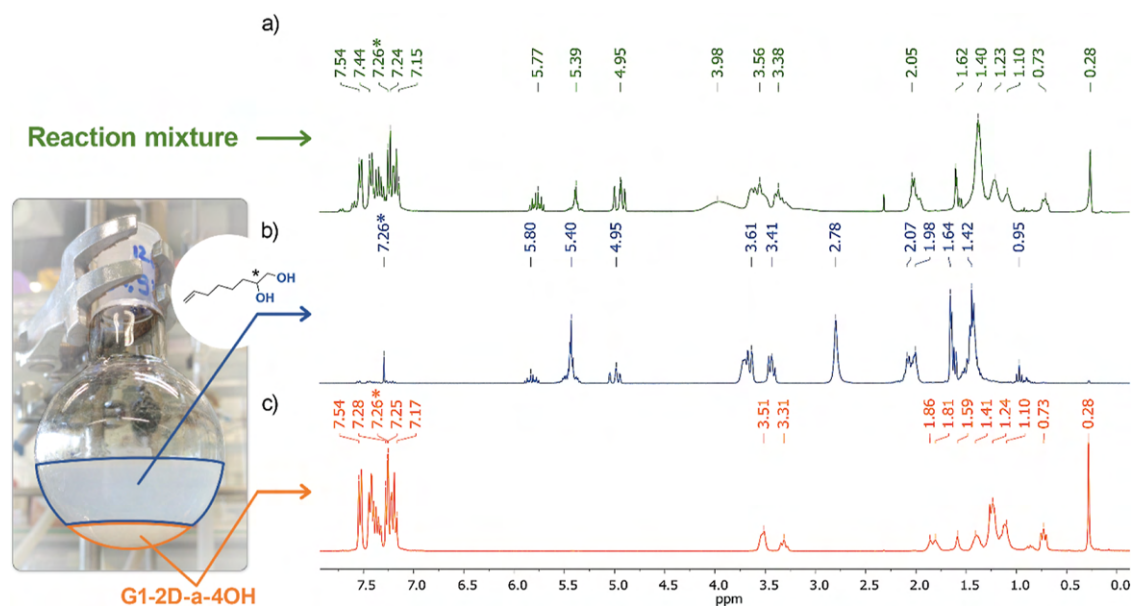


Figure 2. ¹H NMR stacked spectra of (a) reaction mixture of G1-2D-a-4OH, (b) aqueous layer, and (c) organic layer during the purification. (*) Reference resonance line from CDCl₃.

In the beginning, the G1 dendritic systems with hydroxyl groups were synthesized using a different type of silsesquioxane cores, i.e., monosubstituted T₈-type SQs and di- and tetrasubstituted DDSQs. The protocol for this was based on the hydrosilylation of various hydroxy-olefins, i.e., 7-octene-1,2-diol (olefin a), 2-(allyloxymethyl)-2-ethyl-1,3-propanediol (olefin b) and 3-allyloxy-1,2-propanediol (olefin c) with Si-H possessing silsesquioxanes, i.e., mono-T₈ (iBu₇T₈-OSiH,⁴⁹ Ph₇T₈-OSiH) and di-DDSQ and tetra-DDSQ (DDSQ-2SiH and DDSQ-4OSiH).^{12,50} The three olefins exhibit variations in architecture: differences in length (olefin a—C8, b—C6, c—C6), the presence of an asymmetric carbon atom (olefin a and c), and the presence of an additional oxygen atom in the aliphatic chain (olefin b and c). A model reaction to efficiently gain G1-iBu-a-2OH was chosen to develop the hydrosilylation reaction conditions. The reaction was carried out with 10% excess of 7-octene-1,2-diol (olefin a) per one reactive Si-H group in SQ, using Karstedt's catalyst ([Pt₂(dvds)₃] (1 × 10⁻⁴) for 24 h at 95 °C. It is important to emphasize that an excessive amount of olefin can indeed accelerate the reaction rate, but it can also lead to considerable challenges in product purification and a reduction in the overall yield of the isolated pure product. The presence of the Si-H bond in the silsesquioxanes facilitates monitoring of the reaction course by FT-IR. A clear disappearance of a band at ca. $\bar{\nu}$ = 900 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibrations of the Si-H bond is observed (stacked spectra of iBu₇T₈-OSiH (blue) and G1-iBu-a-2OH (orange) in Figure 1). The pure product was obtained in 92% yield, which was confirmed by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR techniques. In the ²⁹Si NMR spectrum, one may note an upfield shift of resonance line corresponding to M-type silicon from the iBu₇T₈-OSiH and G1-iBu-a-2OH from -2.98 to 11.33 ppm (see Figure S16).

As aforementioned, the proper isolation procedure to gain pure product was crucial. We applied a standard method for purifying SQs-based compounds from Karstedt's residue, i.e., a chromatographic column with silica gel and CHCl₃ as eluent.^{11,47} However, due to the affinity of hydroxyl groups

to the silica, this method was not efficient for SQs-based polyol derivatives.

The use of Et₃N-modified silica (15% by weight) did not prove helpful.⁵¹ We attempted the reported isolation procedure with toluene instead of CHCl₃, but it did not efficiently yield the desired product.¹³ Optimal conditions involved employing Celite as the stationary phase and chloroform as the mobile phase. The removal of excess olefin from the product, a step with limited literature coverage, was then undertaken.^{11,13,52} Due to variations in hydroxyl moiety content and silsesquioxane core diversity among the studied SQs-based dendrimer derivatives, a tailored purification method was necessary. It was performed using G1-2D-a-4OH as an exemplar. The conventional cold MeOH precipitation method proved ineffective initially. Using MeOH/DCM (2:1) and water resulted in the separation of the olefin in the water phase and the pure product in the DCM layer, proving to be optimal—described as Method I. Figure 2's ¹H NMR spectra comparison confirmed olefin elimination in G1-2D-a-4OH (Figure 2b,c). Derivatives with higher hydroxyl content (G1-4D-a-8OH, G1-4D-b-8OH, and G1-4D-c-8OH) required concentrations of the aqueous/MeOH layer and the addition of DCM for two-layer separation. Method I, resembling extraction, proved effective but occasionally required repetition for purification (e.g., G1-2D-b-4OH-two times, or three when the control ¹H NMR spectrum revealed the presence of the olefin). This method, similar to extraction, was verified for iBu-T₈-type dendritic systems, where the water layer concentration was crucial for enhanced product recovery.

We applied the purification protocol (Method I) to Ph₇T₈-type dendrimers, but its efficiency fell short, likely due to the high density of olefin functionalities (0.941 to 1.068 g/mL). This could lead to olefin deposition on the precipitated pure product. Exploring an alternative, we tried precipitating the crude product in acetonitrile (MeCN), which has a lower polarity index (6.2) than MeOH (6.6) and is commonly used for silsesquioxane purification.⁵⁰ This is described as Method II. It was applied to Ph₇T₈-type derivatives (G1-1Ph-a-2OH,

G1-1Ph-b-2OH, and **G1-1Ph-c-2OH**) to gain pure products but with low to moderate yields of 12, 24, and 36%, respectively. Due to Method II's limited efficiency for phenyl derivatives, we combined it with Method I, forming Method III. Initially, Ph_7T_8 -type derivatives underwent two purifications using Method I, followed by precipitation in MeCN (Method II). This sequential purification significantly improved efficiency, achieving up to a 47% yield (Table 1). The incorporation of MeOH, a more polar solvent, facilitated olefin removal during the initial stages and enhanced subsequent precipitation in MeCN.

Table 1. Dependence of Isolation Methods on the Yields of the Respective SQ-Based Dendrimers

product abbreviation	isolation protocol		
	Method I [%]	Method II [%]	Method III [%]
G1-iBu-a-2OH	92	82	- ^a
G1-iBu-b-2OH	84	81	- ^a
G1-iBu-c-2OH	96	65	- ^a
G1-1Ph-a-2OH		12	43
G1-1Ph-b-2OH		24	47
G1-1Ph-c-2OH		36	10

^aNot verified.

In exploring new purification methods, we tested Method II for the remaining G1 generation T_8 -type derivatives. While effective, it showed lower efficiency for dendritic systems with *i*Bu- T_8 SQ cores, possibly due to the solubility differences between *i*Bu and Ph substituents. In contrast, dendritic systems with DDSQ cores (both closed and open forms) exhibited good solubility in MeCN, likely owing to increased aliphatic groups enhancing affinity for organic solvents. An increasingly prevalent trend is the tailored approach to distinct stages in the

synthetic route of novel compounds, especially intricate SQs-based dendritic systems.^{47,48}

Synthesis of the G1.5 Generation of Silyl Dendrimers with Silesquioxane Cores. The next step of the research was to modify the G1 dendritic systems to obtain silesquioxanes possessing a reactive group susceptible to further modification, i.e., $-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$. Typically, the hydroxyl undergoes deprotonation followed by substitution. To develop efficient conditions for the formation of Si-H-modified products, a model reaction converting **G1-iBu-a-2OH** to **G1.5-iBu-a-2SiH** was chosen. At the initial stage, various deprotonating agents, i.e., *n*-BuLi, NaH, and KH were tested. In the subsequent stage, chlorodimethylsilane (ClMe_2SiH) was employed to introduce the new $-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$ group. In the ^1H NMR spectrum, no changes were observed after the synthetic procedure involving *n*-BuLi (1.05 equiv per one reactive group) or NaH (4 equiv per one reactive group). Conversely, the ^1H NMR spectrum following the reaction with KH (4 equiv. per one reactive group) exhibited a new resonance line at 0.21 ppm corresponding to the new $-\text{SiCH}_3$, and another at 4.73 ppm corresponding to the $-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$. However, the integration of these signals was notably lower than expected.

There are some scientific reports on the use of potassium bis(trimethylsilyl)amide (**KHMDS**) or 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (**HMDS**) as hydroxyl group blocking agents.^{53–55} In our case, the 1,1,3,3-tetramethyldisilazane (**TMDS**) was used to modify the $-\text{OH}$ groups with the elimination of ammonia.⁵⁶ An applied procedure involved the addition of 1 mL of **TMDS** and a few drops of toluene (ca. 15 μL) to the flask with **G1-iBu-a-2OH**, to carry out the reaction for 24 h at 100 °C. After this time, the FT-IR performed for the postreaction mixture revealed the disappearance of a band at $\bar{\nu} = 3371 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the $-\text{OH}$ bond and the appearance of a new band at $\bar{\nu} = 2118$ and 904 cm^{-1} deriving from the created

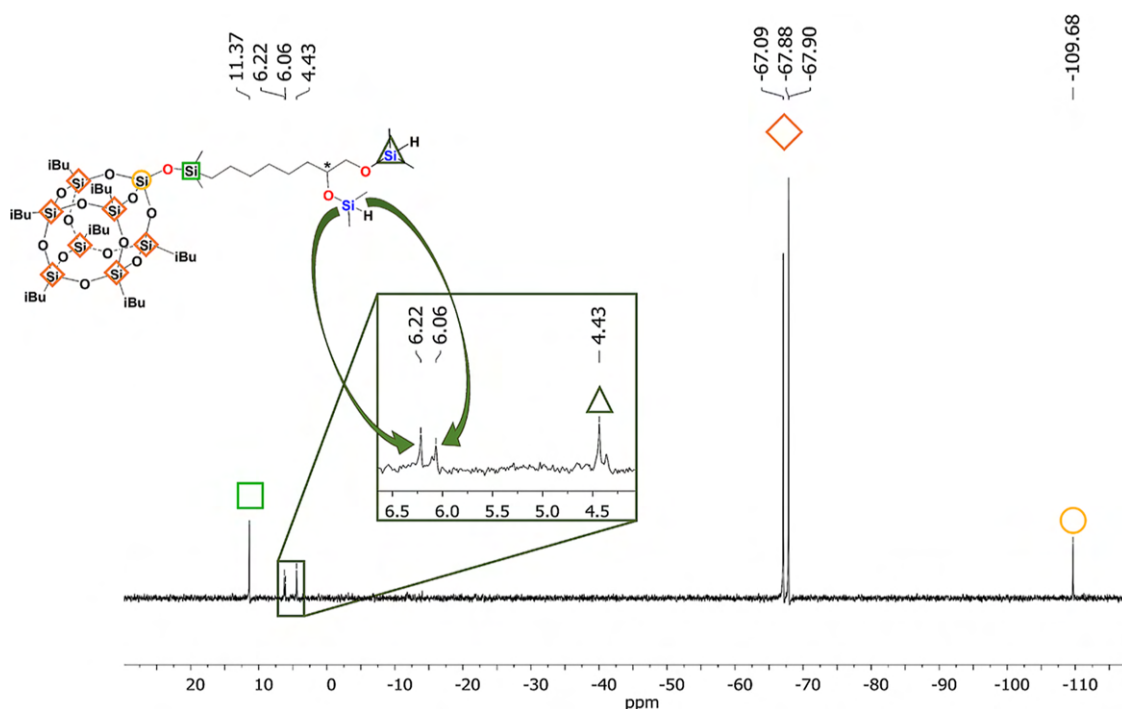


Figure 3. ^{29}Si NMR spectrum revealing the presence of two diastereoisomers of **G1.5-iBu-a-2SiH**.

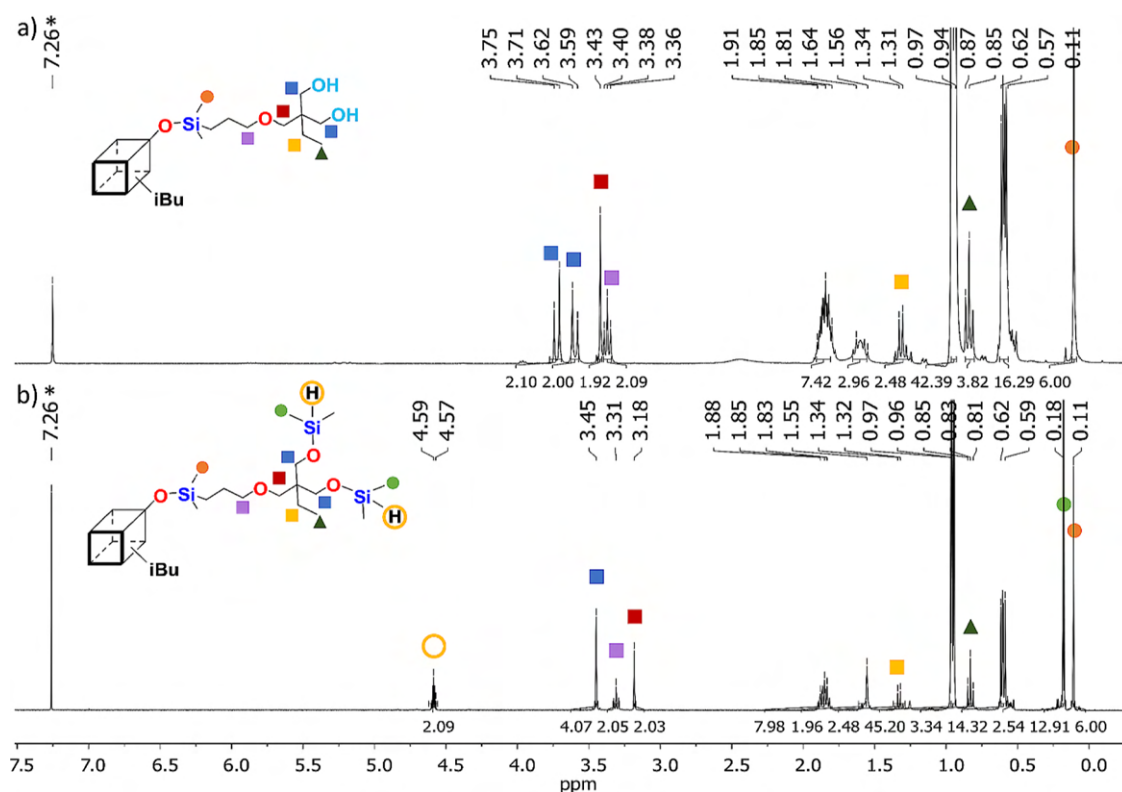


Figure 4. A selected range of stacked ^1H NMR spectra of (a) **G1-iBu-b-2OH**, (b) **G1.5-iBu-b-2SiH**. (*) Reference resonance line from CDCl_3 .

Si-H unit (Figure 1 green). The ^{29}Si NMR spectrum revealed the presence of three new resonance lines at 6.22, 6.06, and 4.43 ppm that correspond to silicon atoms of the following groups: $-\text{CH}-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$ and $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$. It should be underlined that the resonance line at 6.22 and 6.06 ppm refer to the silicon atoms at $-\text{C}^*\text{H}-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$ corresponding to the formation of a mixture of diastereoisomers (Figure 3).

To facilitate spectroscopic analysis, a product devoid of a chiral carbon (**G1-iBu-b-2OH**) atom was chosen as a model to establish the reaction conditions for the introduction of the $-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$ group. A literature protocol employing bismuth(III) trifluoromethanesulfonate ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$) as a catalyst for the modification of the hydroxyl group was verified in terms of its efficiency in the above-mentioned procedure.^{53,57} The reaction was maintained for 24 h using the literature procedure, i.e., 2 equiv of 1,1,3,3-tetramethyldisilazane (TMDS) and 1% mol of $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ per one reactive $-\text{OH}$ that was originally used for low molecular weight organosilicon compound.⁵⁷ The results obtained indicate that complete substitution was not achieved in the case of **G1-iBu-b-2OH** which suggested increasing the amount of TMDS and $\text{Bi}(\text{OTf})_3$. The reagents' stoichiometry and reaction time were optimized in terms of the conditions to enable the efficient formation of **G1.5-iBu-b-2SiH**. The following conditions were elaborated to gain respective product: $[\text{G1-iBu-b-2OH}]/[\text{TMDS}]/[\text{Bi}(\text{OTf})_3] = 1:8:0.04$; 24 h at room temperature. Figure 4 shows the comparison of ^1H (Figure 4a,b) and ^{13}C NMR (see Figure S7a,b) stacked spectra of **G1-iBu-b-2OH** and **G1.5-iBu-b-2SiH**. Figure 4b presents the ^1H NMR spectrum of **G1.5-iBu-b-2SiH**, revealing new resonance lines at 0.18 ppm (indicated by the green circle) and

4.57–4.60 ppm (highlighted by the yellow ring) corresponding to the $-\text{SiCH}_3$ and $-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ groups, respectively.

Additionally, resonance lines attributed to the protons of $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (denoted by the purple square), $-\text{O}-\text{CH}_2-$ (marked with the red square), and $-\text{CH}_2-$ adjacent to the $-\text{OH}$ group (represented by the blue square) are observed at an upfield shift in the spectrum of **G1.5-iBu-b-2SiH** when compared to **G1-iBu-b-2OH** (peak at 3.43 ppm was shifted to 3.18 ppm along with its multiplicity change, i.e., from a doublet to singlet, respectively).

Analogous changes were observed for ^{13}C and ^{29}Si NMR. The ^{13}C NMR (see Figure S7a,b; $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC Figure S30) presents an upfield shift of the resonance lines for carbon atoms in the modified compound. Notably, significant changes are observed in the resonance lines of the carbon within the $-\text{O}-\text{CH}_2-$ group (red square), which shifted from 75.39 to 70.11 ppm, as well as for $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (yellow square), moving from 23.51 to 21.96 ppm. The ^{29}Si NMR spectra display the presence of a novel signal at 5.46 ppm, attributed to the newly formed $-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ group. This signal appears downfield-shifted in comparison to carbosilanes harboring a $\text{C}-\text{Si}-\text{H}$ moiety ($\delta = -10$ ppm), likely due to the proximity of the oxygen atom.⁴⁸

The developed reaction conditions were adapted to obtain dumbbell-like dendritic systems with a DDSQ core. The following stoichiometry was used to obtain **G1.5-2D-b-4SiH** and **G1.5-4D-b-8SiH**, i.e., $[\text{G1-2D-b-4OH}]/[\text{TMDS}]/[\text{Bi}(\text{OTf})_3] = 1:16:0.08$, $[\text{G1-4D-b-8OH}]/[\text{TMDS}]/[\text{Bi}(\text{OTf})_3] = 1:32:0.16$, respectively. The purification method for crude products after *O*-silylation involves filtering the reaction mixture through a syringe filter. Subsequently, the solvent is evaporated, and the viscous solid is washed multiple times with acetonitrile to remove the incompletely reacted substrate

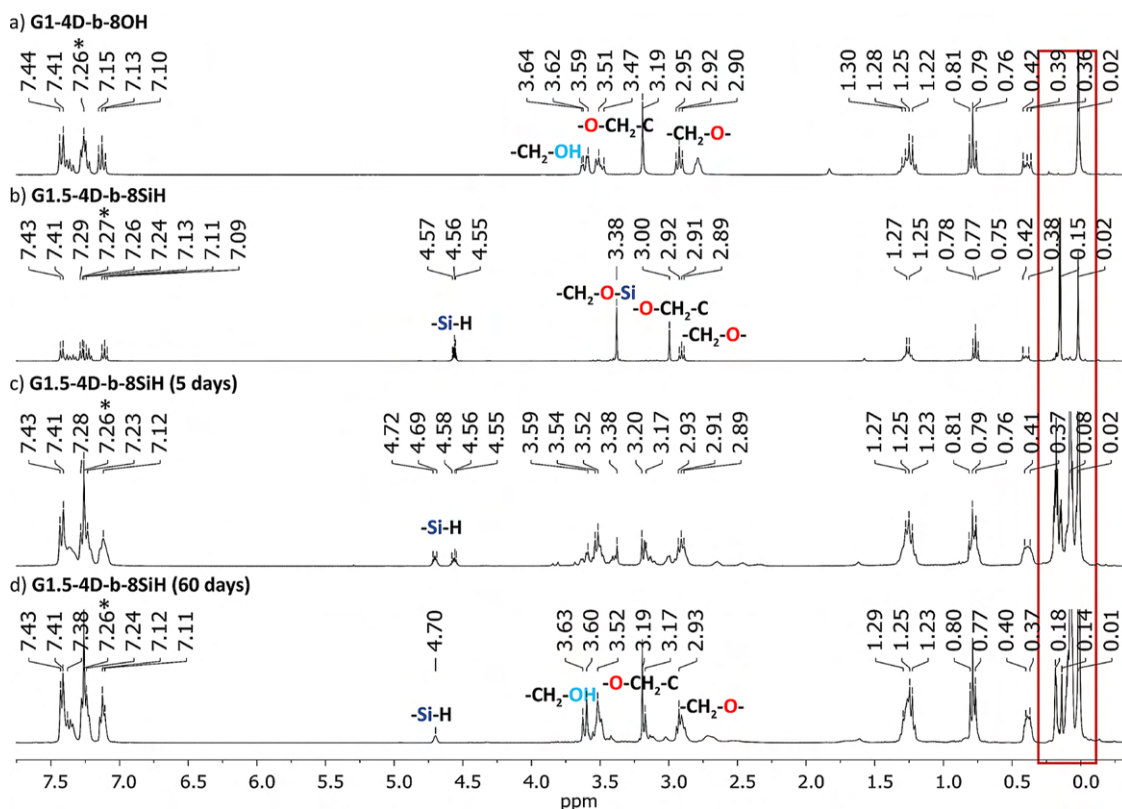


Figure 5. A selected range of stacked ^1H NMR spectra of (a) G1-4D-b-8OH, (b) G1.5-4D-b-8SiH, (c) G1.5-4D-b-8SiH (5 days), and (d) G1.5-4D-b-8SiH (60 days). (*) Reference resonance line from CDCl_3 .

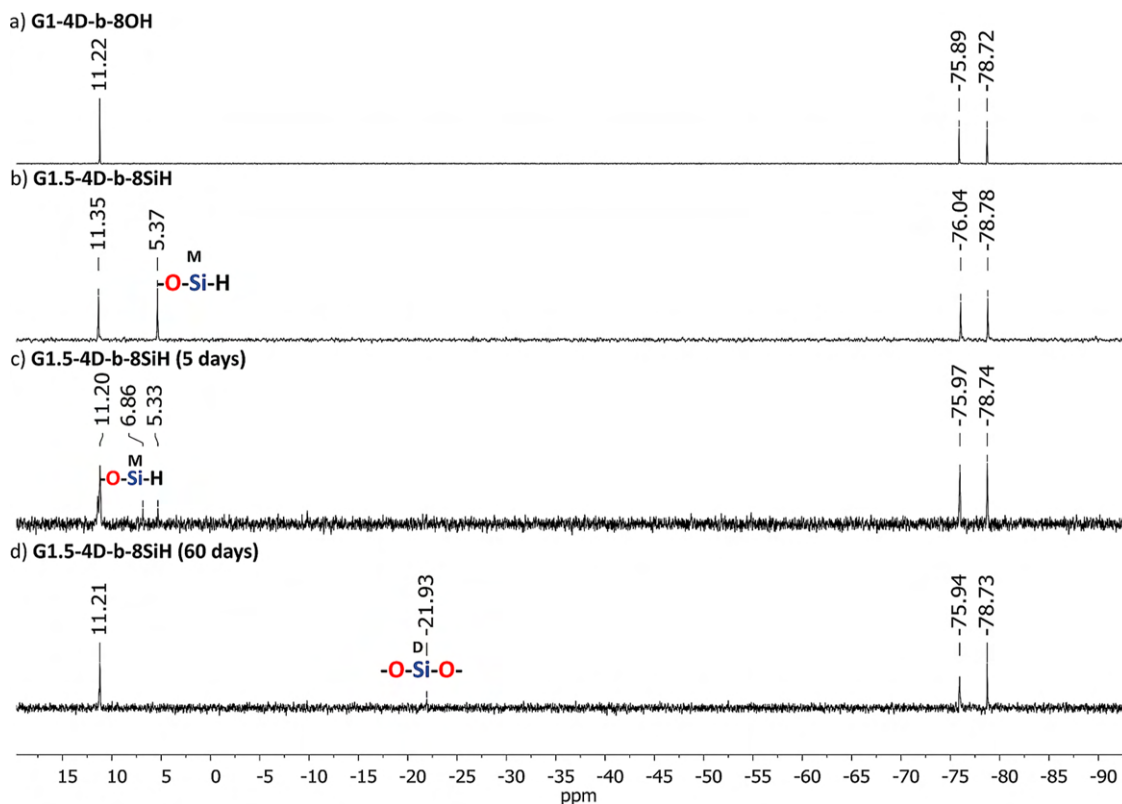


Figure 6. A selected range of stacked ^{29}Si NMR spectra of (a) G1-4D-b-8OH, (b) G1.5-4D-b-8SiH, (c) G1.5-4D-b-8SiH (5 days), and (d) G1.5-4D-b-8SiH (60 days).

(TMDS). However, the **G1.5–2D-b-4SiH** system exhibits good solubility in MeCN, *n*-hexane, THF, CHCl₃, and DCM. This solubility can be attributed to the presence of long aliphatic chains on the closed DDSQ inorganic core. Notably, the NMR spectra, particularly the ¹³C and ²⁹Si NMR, reveal additional signals stemming from impurities that cannot be eliminated at this stage (see Figures S67 and S68). An intriguing observation was performed during studies on the open-core derivative of DDSQ, i.e., **G1.5–4D-b-8SiH**. Given the higher abundance of aliphatic groups compared to **G1.5–2D-b-4SiH**, the properties of **G1.5–4D-b-8SiH** are anticipated to bear a closer resemblance to those of organic aliphatic compounds rather than those of inorganic or aromatic systems. While isolating **G1.5–4D-b-8SiH**, its insolubility in MeCN facilitated the purification. Also in this case, comparable shifts in the resonance lines were observed at the ¹H and ¹³C NMR spectra, similar to those observed for **G1.5–1iBu-b-2SiH** (see Figures S8 and S9).

During our investigation, we observed the disappearance of the Si–H bond over time in G1.5 generation dendrimers. To analyze the stability of the **G1.5–4D-b-8SiH** sample over time, we examined it just after its synthesis after 5, and 60 days. Stacked ¹H NMR spectra reveal resonance lines within the range of 4.55–4.57 ppm, corresponding to the Si–H bond in the fully substituted product (Figure 5). After 5 days, these peaks persisted, but additional resonance lines at 4.69–4.72 ppm suggested the presence of an incompletely substituted product, i.e., with the free –OH group. Notably, changes within the range of 0.01–0.18 ppm, attributed to newly appearing methyl groups, were observed. Additionally, new signals between 2.90 and 3.64 ppm indicated the possible presence of the reproduced substrate **G1–4D-b-8OH**. For further insight, ²⁹Si NMR spectra were acquired and collected in Figure 6. The ²⁹Si NMR spectrum recorded after 5 days (Figure 6c) exhibited a new resonance line at 6.86 ppm, suggesting the presence of an incompletely substituted system. After 60 days, the resonance lines corresponding to –O–Me₂Si–H disappeared, replaced by a new resonance line at –21.93 ppm, possibly indicating D-type silicon.⁵⁸ Both the ¹H and ²⁹Si NMR spectra suggest that the new silyl-ether group (C–O–Si–H moiety) in G1.5 dendrimers is susceptible to instability, particularly toward moisture from the air.

The instability of the silyl ether bond (C–O–Si–) is a concern due to its tendency to break, leading to the restoration of the hydroxyl substrate and simultaneous polysiloxane formation.⁵⁸ This was also observed in **G1.5–1iBu-b-2SiH** after 6 and 12 months, aligning with the results for sample **G1.5–4D-b-8SiH** (see Figures S10 and S11). Interestingly, this phenomenon was noted more in the case of silyl hydrides such as **G1.5–4D-b-8SiH**, rather than its further modified polyol derivative **G2–4D-b-8b-16OH**. The electronic impact of the aliphatic group adjacent to –OH may contribute to this instability, which could potentially be mitigated by eliminating the aliphatic group and introducing a phenyl ring at the –OH position, thereby enhancing the stability of the C–O–Si bond.⁵⁹

The effective conditions optimized for **G1.5–1iBu-b-2SiH** were successfully applied to **G1.5–1iBu-a-2SiH** and **G1.5–1iBu-c-2SiH** synthesis, resulting in pure, fully substituted compounds. Notably, this success was achieved irrespective of the presence of an asymmetric carbon atom in both substrates, namely, **G1–1iBu-a-2OH** and **G1–1iBu-c-2OH**. This was

visualized in the comparison of respective ¹H NMR stacked spectra (see Figure S12).

Synthesis of the Second Generation of Polyol Dendrimers with Silsesquioxane Cores. The crucial issue in dendrimer chemistry is increasing its generation, i.e., the number of functional groups and expansion of the molecule. For this, the next and final step of the presented research was to verify the possibility of obtaining the G2 generation SQs dendrimers. The synthetic protocol to gain **G2–1iBu-a-2a-4OH** was chosen as an example. Since **G1.5–1iBu-a-2SiH** is sensitive to moisture, the verified posthydroxylation reaction was performed immediately after its characterization. The reaction was carried out in the presence of Karstedt's catalyst for 24 h at 95 °C with the following stoichiometry: [**G1.5–1iBu-a-2SiH**]/[olefin a]/[Pt₂ (dvds)₃] = 1:2.2:2 × 10^{−4}. Method I, elaborated for G1 systems, was verified to be the best purification protocol, resulting in the efficient isolation of pure product. The ¹H and ²⁹Si NMR spectra of **G2–1iBu-a-2a-4OH** reveal their resemblance to the corresponding **G1–1iBu-a-2OH**, which could be misleading. However, the ¹³C NMR was helpful in the indication of shifted resonance lines attributed to the methyl group (highlighted by the green circle) from −1.44, −1.41, −0.68, and −0.53 ppm to −0.96, 0.35, and 1.20 ppm (see Figure S13b,c). In addition, the FT-IR stacked spectra presented in Figure 1 exhibited a distinct absorption band at $\bar{\nu} = 3368 \text{ cm}^{-1}$, which can be attributed to the presence of hydroxyl (–OH) bonds (Figure 1 yellow). However, the most significant disparities between the FT-IR spectra of **G1–1iBu-a-2OH** and **G2–1iBu-a-2a-4OH** dendrimers are observed in the fingerprint region within the range $\bar{\nu} = 700\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 1, highlighted in a black rectangle). These differences manifest as shifts in bands associated with in-plane bending (rocking) vibrations (ρ) –OH, –CH₂–, CH₃ groups, confirming the formation of the new and air-stable **G2–1iBu-a-2a-4OH** dendritic system.⁶⁰ Similar spectral changes were also noted for **G2–2D-b-4b-8OH** when compared to **G1–2D-b-4OH** (see Figure S5). The purification stage presents a significant challenge due to the complex nature of these systems. As the generation and aliphatic chain count of the used olefins increase, the affinity of the desired product for the olefin substrate also increases. This phenomenon is reflected in the obtained compound yields for instance, the **G2–1iBu-a-2a-4OH** compound has the highest yield at 38%, whereas the lowest yield is observed for **G2–4D-b-8b-16OH**.

Solubility of the Obtained SQs Dendrimers. During our search for suitable purification methods for polyol dendritic systems, we observed unusual behavior among the individual compounds. Therefore, we decided to investigate the solubility of selected systems in basic organic solvents, such as DCM, Et₂O, THF, toluene, MeOH, MeCN, and *n*-hexane. We examined two examples of each type of silsesquioxane core: iBu₇T₈, di-DDSQ, and tetra-DDSQ. These examples differed in their diol substituents, with one having an additional oxygen atom in the aliphatic chain (b) and the other lacking it (a). Additionally, **G2–4D-b-8b-16OH** characterized by the largest number of hydroxyl groups with extra oxygen atoms in the attached arms was investigated.

Solubility was evaluated using 20 mg samples, to which appropriate solvents were added dropwise until a transparent solution was achieved. If a sample did not dissolve in 7 mL of a particular solvent, it was considered insoluble (Table S1).⁴⁷ All verified compounds exhibit good solubility (15–102 μL) in

DCM, Et₂O, THF, and toluene (polarity indexes ranging from 2.3 to 4.2). Differences could be observed for polar solvents, e.g., MeOH and MeCN (polarity index 6.6 and 6.2, respectively) and for nonpolar *n*-hexane (polarity index 0.0). Compounds with the iBu₇T₈ core, i.e., **G1-1iBu-a-2OH**, **G1-1iBu-b-2OH** are soluble in *n*-hexane (28–40 μL) due to the inert substituents at the SQ core and are insoluble in MeOH and MeCN despite the introduction of hydrophilic groups. An interesting behavior of DDSQ core systems emerged in polar solvents. These systems exhibited solubility in both MeCN and MeOH, which increased with a greater number of hydroxyl groups and additional oxygen atoms in aliphatic chains (ranging from 275 to 3850 μL). Among these, **G2-4D-b-8b-16OH** demonstrated the highest solubility in these solvents (60–137 μL). These observations highlight the significant impact that organic substituents on the inorganic core have on the resulting physicochemical properties.

CONCLUSIONS

To summarize, we present an efficient synthetic pathway to obtain the polyol derivatives of dendrimers with various types of silsesquioxane cores. Our efforts resulted in the synthesis of eight G1, five G1.5, and four G2 novel SQs dendrimers, alongside four well-established compounds. Throughout the study, we verified the optimal purification methodologies tailored to each dendrimer type. For iBu₇T₈ derivatives, Method I proved to be the most effective, whereas Ph₇T₈ derivatives benefited from Method III. In the case of dendrimers with DDSQ cores, Method I demonstrated superiority—an illustrative demonstration of the individualized approach required for these extensive SQ core systems.^{47,48} Another focal point was the optimization of the G1.5 dendrimer synthesis. The ideal reaction conditions were identified using TMDS and Bi(OTf)₃ as catalysts. Nevertheless, the newly formed –O–Me₂Si–H bond's susceptibility to moisture-driven instability in air was uncovered. Such derivatives necessitate immediate utilization in subsequent modifications such as hydrosilylation to obtain G2 polyol dendrimers, as presented herein. The G2 systems exhibited stability against air and moisture, demonstrated by their lack of decomposition during purification using Method I (involving water) to remove olefin. Furthermore, we assessed and compared the solubilities of selective products. These findings enhance our understanding of polyol SQs dendritic systems, paving the way for their synthetic route and potential applications.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.3c03427>.

Materials, measurements, synthetic procedure, characterization data of the obtained products, additional NMR and FT-IR spectra, and additional information about solubility (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Beata Dudzic – Faculty of Chemistry and Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; orcid.org/0000-0001-6344-0298; Email: beata.dudzic@gmail.com

Aleksandra Mrzyglód – Faculty of Chemistry and Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; Email: aleksandramrzyglod.95@gmail.com

Author

Monika Rzonsowska – Faculty of Chemistry and Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University in Poznan, 61-614 Poznan, Poland; orcid.org/0000-0002-4739-070X

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03427>

Author Contributions

A.M. conceived the experiment and designed the study, performed the experiments, analyzed data, and wrote the original manuscript draft; B.D. conceived the experiment and designed the study, supervised, and cowrote the manuscript; M.R. analyzed data. All authors read and agreed to the published version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest. Caution! Extreme care should be taken in both the handling of the cryogen liquid nitrogen and its use in the Schlenk line trap to avoid the condensation of oxygen from air. Caution! Tetrachlorosilane is noncombustible, acute toxic. Chlorodimethylsilane, dichloromethylsilane, and 1,1,3,3-tetramethyldisilazane are extremely flammable as a liquid and vapor. In contact with water, they release flammable gases. These compounds must be handled using proper needle and syringe techniques with a vacuum Schlenk line. Contact with skin and the respiratory system should be strictly avoided. All manipulations with these compounds were performed following the reported safety procedures.⁶¹

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Research University-Excellence Initiative-017/02/SNS//0001 and 015/06/POB3/0003 (A.M.). The authors are grateful to Jan Jarożek for the project of the graphical abstract.

REFERENCES

- (1) Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–2173.
- (2) Laird, M.; Herrmann, N.; Ramsahye, N.; Totée, C.; Carcel, C.; Unno, M.; Bartlett, J. R.; Wong Chi Man, M. Large Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cages: The Isolation of Functionalized POSS with an Unprecedented Si18O27 Core. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60* (6), 3022–3027.
- (3) Li, L.; Wang, H.; Zheng, S. Well-Defined Difunctional POSS Macromers and Related Organic-Inorganic Polymers: Precision Synthesis, Structure and Properties. *J. Polym. Sci.* **2023**, 1–31.
- (4) Dudzic, B.; Żak, P.; Marciniak, B. Synthetic Routes to Silsesquioxane-Based Systems as Photoactive Materials and Their Precursors. *Polymers* **2019**, *11* (3), S04–S43.
- (5) Croissant, J. G.; Cattoën, X.; Durand, J. O.; Wong Chi Man, M.; Khashab, N. M. Organosilica Hybrid Nanomaterials with a High Organic Content: Syntheses and Applications of Silsesquioxanes. *Nanoscale* **2016**, *8* (48), 19945–19972.
- (6) Du, Y.; Liu, H. Cage-like Silsesquioxanes-Based Hybrid Materials. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (17), 5396–5405.

- (7) John, Ł.; Ejfler, J. A Brief Review on Selected Applications of Hybrid Materials Based on Functionalized Cage-like Silsesquioxanes. *Polymers* **2023**, *15* (6), 1452.
- (8) Bo, C.; Li, Y.; Liu, B.; Jia, Z.; Dai, X.; Gong, B. Grafting Copolymer Brushes on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Silsesquioxane-Decorated Silica Stationary Phase for Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2021**, *1659*, 462627.
- (9) Li, Z.; Li, H.; Zhang, J.; Liu, X.; Gu, Z.; Li, Y. Ultrasmall Nanoparticle ROS Scavengers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Chin. J. Polym. Sci.* **2020**, *38* (11), 1149–1156.
- (10) Li, Z.; Li, Z.; Hu, J.; Feng, X.; Zhang, M.; Duan, G.; Zhang, R.; Li, Y. Self-Assembly of Poly(Janus Particle)s into Unimolecular and Oligomeric Spherical Micelles. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (12), 1563–1569.
- (11) Duszczak, J.; Mitula, K.; Januszewski, R.; Żak, P.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Highly Efficient Route for the Synthesis of a Novel Generation of Tetraorganofunctional Double-Decker Type of Silsesquioxanes. *ChemCatChem* **2019**, *11* (3), 1086–1091.
- (12) Walczak, M.; Januszewski, R.; Majchrzak, M.; Kubicki, M.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Unusual: Cis and Trans Architecture of Dihydrofunctional Double-Decker Shaped Silsesquioxane and Synthesis of Its Ethyl Bridged π -Conjugated Arene Derivatives. *New J. Chem.* **2017**, *41* (9), 3290–3296.
- (13) Władyczyn, A.; Gaĝor, A.; Ślepokura, K.; John, Ł. Hydroxyalkyl-Substituted Double-Decker Silsesquioxanes: Effective Separation of Cis and Trans Isomers. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (16), 3999–4008.
- (14) Xia, S.; Shen, Y.; Zhou, Y.; Yao, P.; Liu, Q.; Deng, B. Biodegradable Multiblock Copolymers Containing Poly[(3-Hydroxybutyrate)-Co-(3-Hydroxyvalerate)], Poly(ϵ -Caprolactone) and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Synthesis, Characterization and Tensile Property. *Colloid Polym. Sci.* **2018**, *296*, 1667–1677.
- (15) Saltan, F.; Akat, H. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Aliphatic Polyester Composites: Synthesis, Characterization, and Investigation of Thermal Properties. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2021**, *34* (11), 1523–1541.
- (16) Zhao, B.; Xu, S.; Adeel, M.; Zheng, S. Formation of POSS-POSS Interactions in Polyurethanes: From Synthesis, Morphologies to Shape Memory Properties of Materials. *Polymer* **2019**, *160* (July 2018), 82–92.
- (17) Norouzi, S.; Mohseni, M.; Yahyaei, H. The Role of POSS Functionality on Induced Deviation of Nano and Micromechanical Properties of UV Curable Urethane Acrylate Nanocomposite Coatings. *J. Polym. Res.* **2020**, *27* (5), 125.
- (18) Mirmohammadi, S. A.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Mohammadian Gezas, S.; Bahri-Laleh, N.; Atai, M. In-Situ Photocrosslinkable Nanohybrid Elastomer Based on Polybutadiene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Mater. Sci. Eng., C* **2016**, *68*, 530–539.
- (19) Mirmohammadi, S. A.; Imani, M.; Uyama, H.; Atai, M.; Teimouri, M. B.; Bahri-Laleh, N. The Effects of Solvent and Initiator on Anionic Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone: Synthesis and Characterization. *Polym. Int.* **2014**, *63* (3), 479–485.
- (20) Mirmohammadi, S. A.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Mohammadian Gezas, S.; Bahri-Laleh, N. Polybutadiene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanohybrid: Investigation of Various Reactants in Polyesterification Reaction. *Polym. Int.* **2016**, *65* (5), 516–525.
- (21) Mahapatra, S. S.; Yadav, S. K.; Cho, J. W. Nanostructured Hyperbranched Polyurethane Elastomer Hybrids That Incorporate Polyhedral Oligosilsesquioxane. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72* (4), 227–232.
- (22) Honarkar, H.; Barmar, M.; Barikani, M.; Shokrollahi, P. Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites. *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33* (1), 319–329.
- (23) Xi, Y.; Wang, L.; Kwon, Y. Thermal and Ablation Properties of Poly(Urethane-Isocyanurate)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16* (11), 11517–11522.
- (24) Han, Z.; Xi, Y.; Kwon, Y. Thermal Stability and Ablation Behavior of Modified Polydimethylsiloxane-Based Polyurethane Composites Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16* (2), 1928–1933.
- (25) Władyczyn, A.; Simiczjew, A.; Nowak, D.; Władczyńska, J.; John, Ł. Novel Hybrid Composites Based on Double-Decker Silsesquioxanes Functionalized by Methacrylate Derivatives and Polyvinyl Alcohol as Potential Materials Utilized in Biomedical Applications. *Biomater. Adv.* **2023**, *146*, 213290.
- (26) Kayan, G. O.; Kayan, A. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Polyorganosilicon Hybrid Materials and Their Usage in the Removal of Methylene Blue Dye. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2022**, *32* (7), 2781–2792.
- (27) Zhao, W.; Huang, Y.; Chen, R.; Peng, H.; Liao, Y.; Wang, Q. Facile Preparation of Thioether/Hydroxyl Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Hybrid Polymer for Ultrahigh Selective Adsorption of Silver(I) Ions. *React. Funct. Polym.* **2021**, *163*, 104899.
- (28) Najafi, F.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H. A Review on Synthesis and Applications of Dendrimers. *J. Iran. Chem. Soc.* **2021**, *18*, 503–517.
- (29) Patel, P.; Patel, V.; Patel, P. M. Synthetic Strategy of Dendrimers: A Review. *J. Indian Chem. Soc.* **2022**, *99*, 100514.
- (30) Abbasi, E.; Aval, S. F.; Akbarzadeh, A.; Milani, M.; Nasrabadi, H. T.; Joo, S. W.; Hanifehpour, Y.; Nejati-Koshki, K.; Pashaei-Asl, R. Dendrimers: Synthesis, Applications, and Properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9* (1), 247–310.
- (31) Jaisingh, A.; Kapur, G. S.; Nebhani, L. Tuning Melt Strength and Processability of Polyolefins by Addition of a Functionalized Additive Designed via the TEMPO-Driven Thiol-Ene Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (28), 10155–10166.
- (32) Chen, K.; Xin, X.; Qiu, L.; Li, W.; Guan, G.; Li, G.; Qiao, M.; Zhao, X.; Hu, H.; Chen, D. Co-Delivery of P53 and MDM2 Inhibitor RG7388 Using a Hydroxyl Terminal PAMAM Dendrimer Derivative for Synergistic Cancer Therapy. *Acta Biomater.* **2019**, *100*, 118–131.
- (33) Liaw, K.; Zhang, F.; Mangraviti, A.; Kannan, S.; Tyler, B.; Kannan, R. M. Dendrimer Size Effects on the Selective Brain Tumor Targeting in Orthotopic Tumor Models upon Systemic Administration. *Bioeng. Transl. Med.* **2020**, *5* (2), 1–12.
- (34) Porterfield, J. E.; Sharma, R.; Jimenez, A. S.; Sah, N.; McCracken, S.; Zhang, L.; An, H. T.; Lee, S.; Kannan, S.; Sharma, A.; et al. Galactosylated Hydroxyl-Polyamidoamine Dendrimer Targets Hepatocytes and Improves Therapeutic Outcomes in a Severe Model of Acetaminophen Poisoning-Induced Liver Failure. *Bioeng. Transl. Med.* **2023**, *8* (3), 1–15.
- (35) Badalkhani-Khamseh, F.; Ebrahim-Habibi, A.; Hadipour, N. L. Atomistic Computer Simulations on Multi-Loaded PAMAM Dendrimers: A Comparison of Amine- and Hydroxyl-Terminated Dendrimers. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2017**, *31* (12), 1097–1111.
- (36) Han, Y.; Zhou, X.; Qian, Y.; Hu, H.; Zhou, Z.; Liu, X.; Tang, J.; Shen, Y. Hypoxia-Targeting Dendritic MRI Contrast Agent Based on Internally Hydroxy Dendrimer for Tumor Imaging. *Biomaterials* **2019**, *213*, 119195.
- (37) Moeinpour, F.; Khalifeh, R.; Rajabzadeh, M.; Rezaei, F.; Javdan, S. Cu(II)/Triazine-Based Dendrimer as an Efficacious Recoverable Nano-Catalyst for CO₂ Fixation Under Solvent-Free Conditions. *Catal. Lett.* **2022**, *152* (12), 3679–3690.
- (38) Namazi, H.; Mohammad Pour Fard, A.; Pooresmaeil, M. Peripherally Functionalized Based Dendrimers as the Template for Synthesis of Silver Nanoparticles and Investigation of the Affecting Factors on Their Properties. *Polym. Bull.* **2019**, *76* (9), 4659–4675.
- (39) Patel, P.; Patel, V.; Patel, P. M. Application of Novel Nanoscale Hydroxy-Terminated Dendrimer for Cu⁺² and Cd⁺² Ion Uptake. *Chem. Pap.* **2023**, *77* (3), 1287–1297.
- (40) Zandi-Mehri, E.; Taghavi, L.; Moeinpour, F.; Khosravi, I.; Ghasemi, S. Designing of Hydroxyl Terminated Triazine-Based Dendritic Polymer/Halloysite Nanotube as an Efficient Nano-Adsorbent for the Rapid Removal of Pb(II) from Aqueous Media. *J. Mol. Liq.* **2022**, *360*, 119407.

- (41) Li, Z.; Hu, J.; Yang, L.; Zhang, X.; Liu, X.; Wang, Z.; Li, Y. Integrated POSS-Dendrimer Nanohybrid Materials: Current Status and Future Perspective. *Nanoscale* **2020**, *12* (21), 11395–11415.
- (42) Ni, C.; Wu, G.; Zhu, C.; Yao, B. The Preparation and Characterization of Amphiphilic Star Block Copolymer Nano Micelles Using Silsesquioxane as the Core. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (32), 13471–13476.
- (43) Zhang, X.; Li, C.; Hu, Y.; Sun, J.; Fang, S. Synthesis and Characterization of Star-Shaped Poly(Lactideco-Glycolide) Using POSS as an Initiator, and Its Drug-Loaded Microspheres. *Polym. Compos.* **2015**, *23* (4), 243–250.
- (44) Zhang, X.; Haxton, K. J.; Ropartz, L.; Cole-Hamilton, D. J.; Morris, R. E. Synthesis and Computer Modelling of Hydroxy-Derivatized Carbosilane Dendrimers Based on Polyhedral Silsesquioxane Cores. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, No. 22, 3261–3268.
- (45) Xu, J.; Shi, W. Synthesis and crystallization kinetics of silsesquioxane-based hybrid star poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **2006**, *47*, 5161–5173.
- (46) Fegghi, M.; Rezaie, J.; Akbari, A.; Jabbari, N.; Jafari, H.; Seidi, F.; Szafert, S. Effect of Multi-Functional Polyhydroxylated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanoparticles on the Angiogenesis and Exosome Biogenesis in Human Umbilical Vein Endothelial Cells (HUVECs). *Mater. Des.* **2021**, *197*, 109227.
- (47) Mrzygłód, A.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Vinyl- and Chloromethyl-Substituted Mono-T8 and Double-Decker Silsesquioxanes as Specific Cores to Low Generation Dendritic Systems. *Dalton Trans.* **2022**, *51* (3), 1144–1149.
- (48) Mrzygłód, A.; Januszewski, R.; Duszczak, J.; Dutkiewicz, M.; Kubicki, M.; Dudziec, B. Tricky but Repeatable Synthetic Approach to Branched, Multifunctional Silsesquioxane Dendrimer Derivatives. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4587–4596.
- (49) Alexandris, S.; Franczyk, A.; Papamokos, G.; Marciniak, B.; Matyjaszewski, K.; Koynov, K.; Mezger, M.; Floudas, G. Poly-methacrylates with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Moieties: Influence of Spacer Length on Packing, Thermodynamics, and Dynamics. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3376–3385.
- (50) Rzonsowska, M.; Mituła, K.; Duszczak, J.; Kasperkowiak, M.; Januszewski, R.; Grześkiewicz, A.; Kubicki, M.; Głowacka, D.; Dudziec, B. Unexpected and Frustrating Transformations of Double-Decker Silsesquioxanes. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (2), 379–390.
- (51) Patil, M.; Kapdi, A. R.; Kumar, A. V. Magnetically recyclable iron oxide nanoparticles for the α -cyanation of amines under acid-free conditions and the formal synthesis of praziquantel. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 54505–54509.
- (52) Walczak, M.; Franczyk, A.; Marciniak, B. Synthesis of Monofunctionalized Silsesquioxanes (RSiMe₂O)(IBu)₇Si₈O₁₂ via Alkene Hydrosilylation. *Chem.—Asian J.* **2018**, *13* (2), 181–186.
- (53) Deng, X. Hexamethyldisilazane. *Synlett* **2011**, *2011* (06), 881–882.
- (54) Kadam, S. T.; Kim, S. S. Catalyst-Free Silylation of Alcohols and Phenols by Promoting HMDS in CH₃NO₂ as Solvent. *Green Chem.* **2010**, *12* (1), 94–98.
- (55) Kuciński, K.; Stachowiak, H.; Hreczycho, G. Silylation of Alcohols, Phenols, and Silanols with Alkynylsilanes - an Efficient Route to Silyl Ethers and Unsymmetrical Siloxanes. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020* (26), 4042–4049.
- (56) Szyling, J.; Januszewski, R.; Jankowska, K.; Walkowiak, J.; Kownacki, I.; Franczyk, A. Synthesis of Bifunctional Disiloxanes: Via Subsequent Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (37), 4504–4507.
- (57) Kuciński, K.; Hreczycho, G. Synthesis of Novel Bifunctional Organosilicon Dendrons via Platinum-Catalyzed Hydrosilylation. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *461*, 233–238.
- (58) Gormong, E. A.; Sneddon, D. S.; Reineke, T. M.; Hoye, T. R. Neighboring Group Effects on the Rates of Cleavage of Si-O-Si-Containing Compounds. *J. Org. Chem.* **2023**, *88* (4), 1988–1995.
- (59) Brook, M. A. Functional Silicone Oils and Elastomers: New Routes Lead to New Properties. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 12813–12829.
- (60) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; p 390.
- (61) *Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Management of Chemical Hazards*; The National Academies Press: Washington, DC, 2011.

Supporting Information for

EXPLORING POLYOL-FUNCTIONALIZED DENDRIMERS WITH SILSESQUOXANE CORES

Aleksandra Mrzyglód*^a, Monika Rzonsowska^a, Beata Dudzicz*^a

^a*Faculty of Chemistry and Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University
in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 8 and 10, 61-614 Poznan, Poland.*

E-mail: beata.dudzicz@gmail.com, aleksandramrzyglod.95@gmail.com

1. General considerations	S-2-
2. Measurements	S-2-
3. Synthetic procedures	S-3-
4. Additional NMR and FT-IR spectra	S-5-
5. Solubility of obtained products	S-13-
6. Table of isolated compounds	S-14-
7. Characterization data of the obtained products	S-17-
8. References	S-74-

1. General Considerations

The chemicals were purchased from the following sources: Hybrid Plastics for Tetrasilanol form of DDSQ ($C_{48}H_{44}O_{14}Si_8$) (DDSQ-4OH), trisilanol ($C_{28}H_{66}O_{12}Si_7$) (iBuT₈-3OH) and trisilanol ($C_{42}H_{38}O_{12}Si_7$) (PhT₈-3OH); Sigma-Aldrich for toluene, tetrahydrofuran (THF), *n*-hexane, acetonitrile, methanol, dichloromethane, chloroform, chloroform-*d*, tetrachlorosilane, dichloromethylsilane, 7-octene-1,2-diol, 2-(allyloxymethyl)-2-ethyl-1,3-propanediol, Karstedt's catalyst – 2% xylene solution, bismuth(III) trifluoromethanesulfonate, triethylamine, silica gel 60; TCI for chlorodimethylsilane; JKChemicals for 3-allyloxy-1,2-propanediol; Alfa Aesar for 1,1,3,3-tetramethyldisilazane; Fluka Honeywell for celite; Chempur for magnesium sulfate anhydrous; WarChem for ammonium chloride. Following silsesquioxanes: iBu₇T₈-OSiH, DDSQ-2SiH, DDSQ-4OSiH, were prepared according to the literature procedure.^{1,2} All solvents were dried over CaH₂ prior to use and stored under argon over 4Å molecular sieves. All syntheses were conducted under an argon atmosphere using standard Schlenk-line and vacuum techniques.

2. Measurements

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

¹H, ¹³C, and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) were performed on Bruker Ultra Shield, 600, 400 and 300 spectrometers using CDCl₃ as a solvent. Chemical shifts are reported in ppm with reference to the residual solvent's peaks for ¹H and ¹³C and to TMS for ²⁹Si NMR.

FT-IR spectroscopy

Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Nicolet iS5 (Thermo Scientific) spectrophotometer equipped with a single reflection diamond ATR unit. In all cases, 16 scans at a resolution of 2 cm⁻¹ were collected, to record the spectra in a range of 4000-650cm⁻¹.

ESI-TOF MS

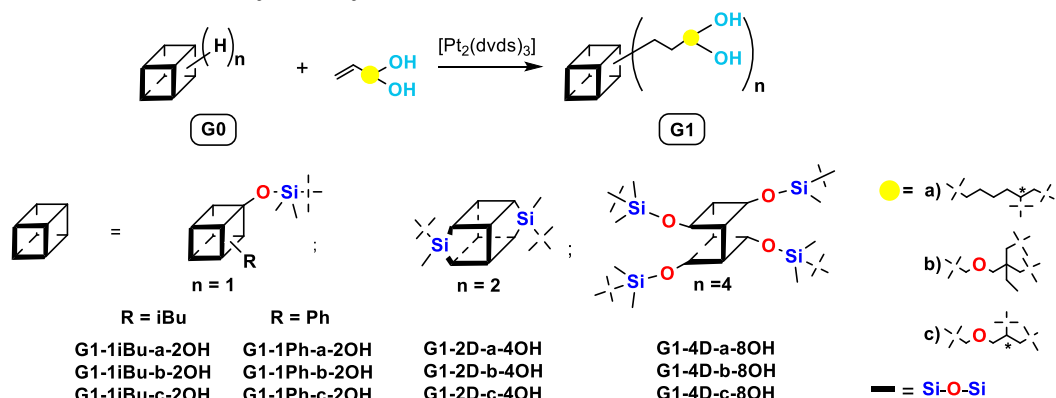
High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained using Impact HD mass spectrometer (Q-TOF type instrument equipped with electrospray ion source; Bruker Daltonics, Germany). The sample solutions (DCM/MeOH) were infused into the ESI source by a syringe pump (direct inlet) at the flow rate of 3 μL/min. The instrument was operated under the following optimized settings: end plate voltage 500 V; capillary voltage 4.2 kV; nebulizer pressure 0.3 bar; dry gas (nitrogen) temperature 200°C; dry gas flow rate 4 L/min. The spectrometer was previously calibrated with the standard tune mixture.

Elemental analyses (EA)

Elemental analyses (EA) were performed using a Vario EL III instrument (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

3. Synthetic procedures

3.1 General synthetic procedure for G1 polyol dendritic systems with silsesquioxanes cores obtained *via* hydrosilylation reaction.

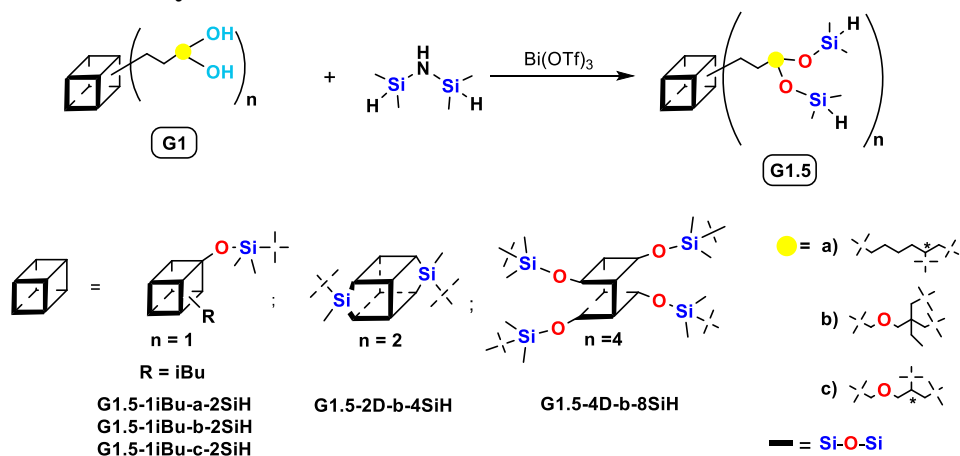


The synthetic protocol is presented for **G1-1iBu-a-2OH** as an example. To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, $\text{iBu}_7\text{T}_8\text{-OSiH}$ (0.512 g, 0.57 mmol), toluene (15 mL) and 7-octene-1,2-diol (0.10 mL, 0.63 mmol) were placed in an argon atmosphere. The reaction was heated to 40°C and $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (0.65 μL , 5.74×10^{-5} mmol) was added. The reaction mixture was kept at 95°C for 24 h. After cooling it to room temperature, the reaction mixture was transferred to a flask and evaporated under reduced pressure. The crude product was transferred onto a chromatographic column (celite) using chloroform as eluent. The solvent was evaporated under the rotavapor.

Purification procedure to remove the olefin:

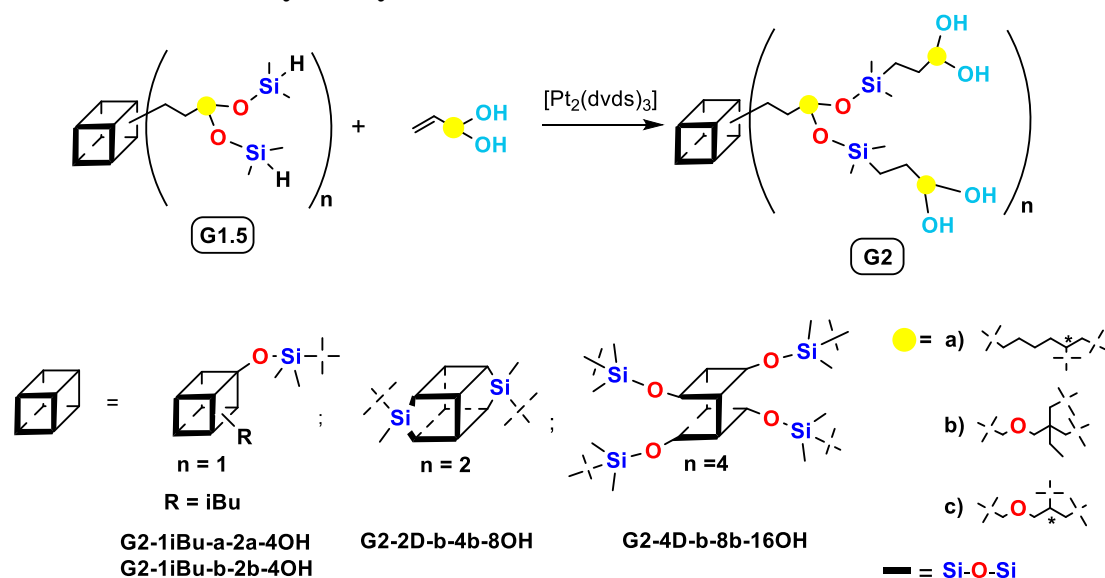
- **METHOD I:** The crude product was dissolved in DCM (5 mL) and added dropwise to cold methanol (11 mL). Then, the water (4 mL) was added to obtain two layers. The aqueous layer was carefully decanted into a separate flask, followed by the evaporation of DCM from the organic layer to yield pure product. During the concentration of the aqueous layer, a precipitate appeared. The precipitates were combined and dried under a reduced pressure. In selected examples (e.g. **G1-2D-b-4OH**), the entire procedure needs repetition but affords pure product. An analytically pure sample of **G1-1iBu-a-2OH** was obtained in a 92% yield.
- **METHOD II:** The crude product was dissolved in DCM and precipitated in cold MeCN. The solvent was decanted and the precipitate was dried under a reduced pressure and isolated as a white solid in a 82% yield.
- **METHOD III:** the crude product was purified using METHOD I twice. Next, the product was precipitated in MeCN (METHOD II).

3.2 General synthetic procedure for G1.5 dendritic systems with silsesquioxanes cores obtained *via* O-silylation.



The synthetic protocol is presented for **G1.5-iBu-b-2SiH** as an example. To a two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and magnetic stirrer, **G1-iBu-b-2OH** (0.101 g, 0.10 mmol), bismuth(III) trifluoromethane sulfonate ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$) (2.45 mg, 3.80 μmol) and THF (3 mL) were placed in an argon atmosphere. Then, 1,1,3,3-tetramethyldisilazane (0.136 mL, 0.76 mmol) was added dropwise. During the reaction, gas (ammonia) bubbles appeared in the bubbler. The reaction mixture was kept at room temperature for 24 h. After that time, the reaction mixture was filtered by a syringe filter and the solution was transferred to a Schlenk vessel. The solvent was evaporated under a reduced pressure. The crude product was washed with MeCN twice. The solution was decanted and the product was dried under the vacuum and isolated as a white solid in a 82% yield.

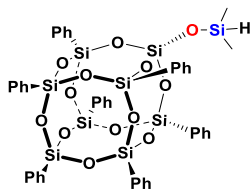
3.3 General synthetic procedure for G2 polyol dendritic systems with silsesquioxanes cores obtained *via* hydrosilylation reaction.



The synthetic protocol is presented for **G2-1iBu-a-2a-4OH** as an example and the synthetic and isolation (METHOD I) protocol was used as described in paragraph 3.1. The following amounts of reagents were used: **G1.5-1iBu-a-2SiH** (0.084 g, 0.07 mmol), toluene (3 mL) and 7-octene-1,2-diol (0.025 mL, 0.16 mmol), $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (0.16 μL , 5.74×10^{-8} mol). An analytically pure sample of **G2-1iBu-a-2a-4OH** was obtained in a 38% yield.

4. Additional NMR and FT-IR spectra

Ph₇T₈-OSiH



White solid. Isolated Yield 60%

The synthetic procedure was according to the literature synthetic path of iBu₇T₈-OSiH.²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.21 (d, *J*_{H-H}=2.8Hz, 6H, -Si(CH₃)₂), 4.77-4.78 (m, 1H, -SiH), 7.33-7.47 (m, 28H, Ph), 7.73-7.79 (m, 15H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.32 (-Si(CH₃)₂), 128.00-128.06 (Ph), 130.21-130.28 (Ph), 130.93-130.97 (Ph), 134.34-134.36 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -1.42 (-Si-H), -78.09, -78.31, -78.35 (-Si-Ph), -108.34 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3073.26, 3050.68, 3028.80 (C-H phenyl), 2960.04 (C-H), 2137.74 (Si-H), 1594.20, 1430.46 (C=C phenyl), 1255.52 (Si-C), 1191.19, 1131.02, 1080.00, 1027.44, 996.94 (Si-O-Si), 897.62 (Si-H).

ESI-TOF-MS: Calcd. For C₃₈H₈₆Na⁺O₁₅Si₉: m/z 1053.0441 [M + Na⁺]. Found: 1053.0433.

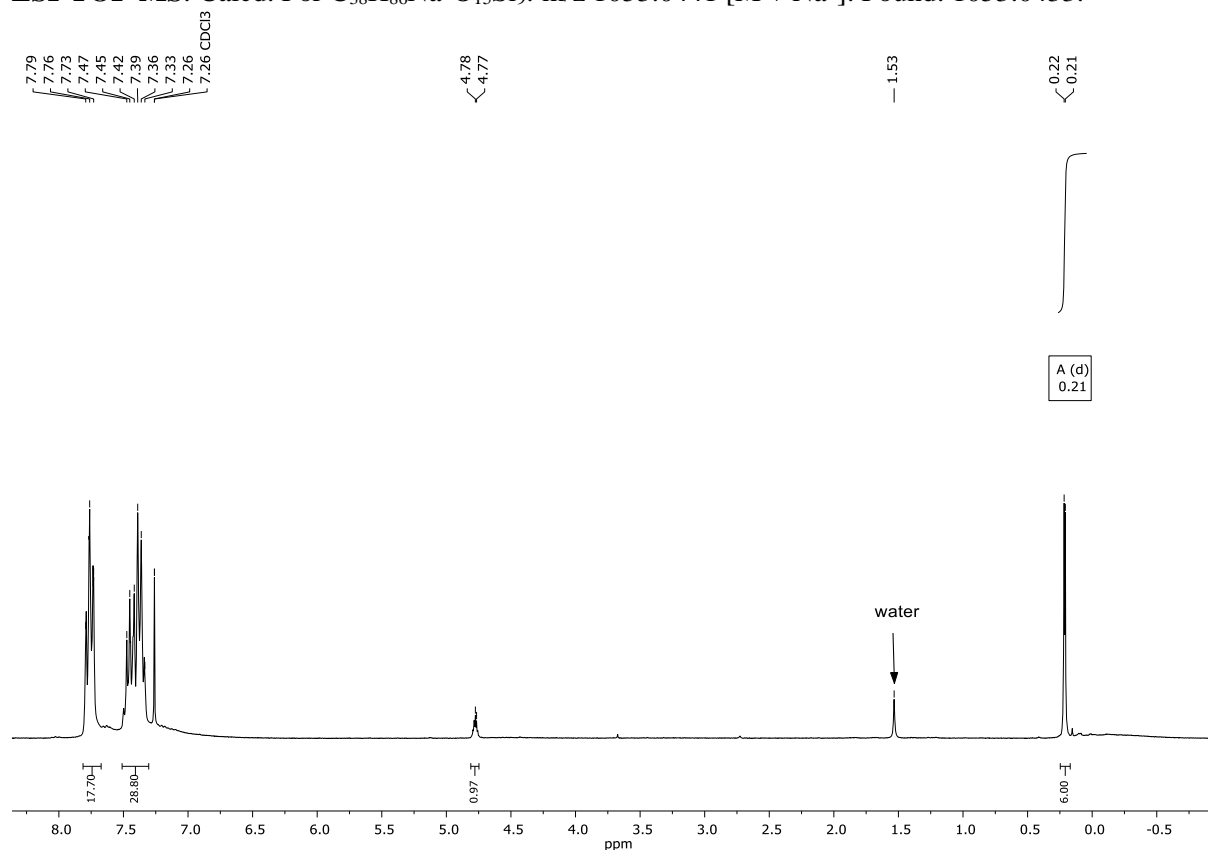


Figure S1 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of Ph₇T₈-OSiH.

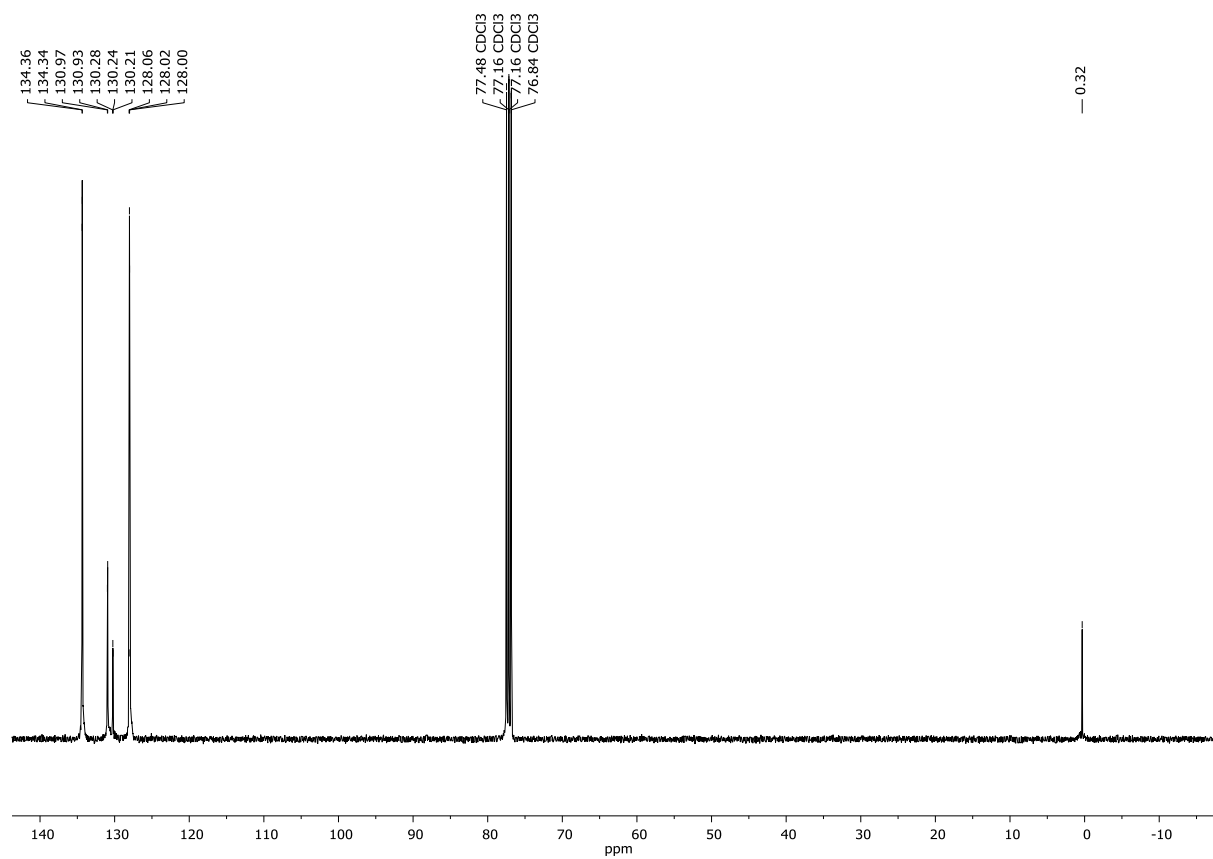


Figure S2 ^{13}C NMR (75.50 MHz, CDCl_3) spectrum of $\text{Ph}_7\text{T}_8\text{-OSiH}$.

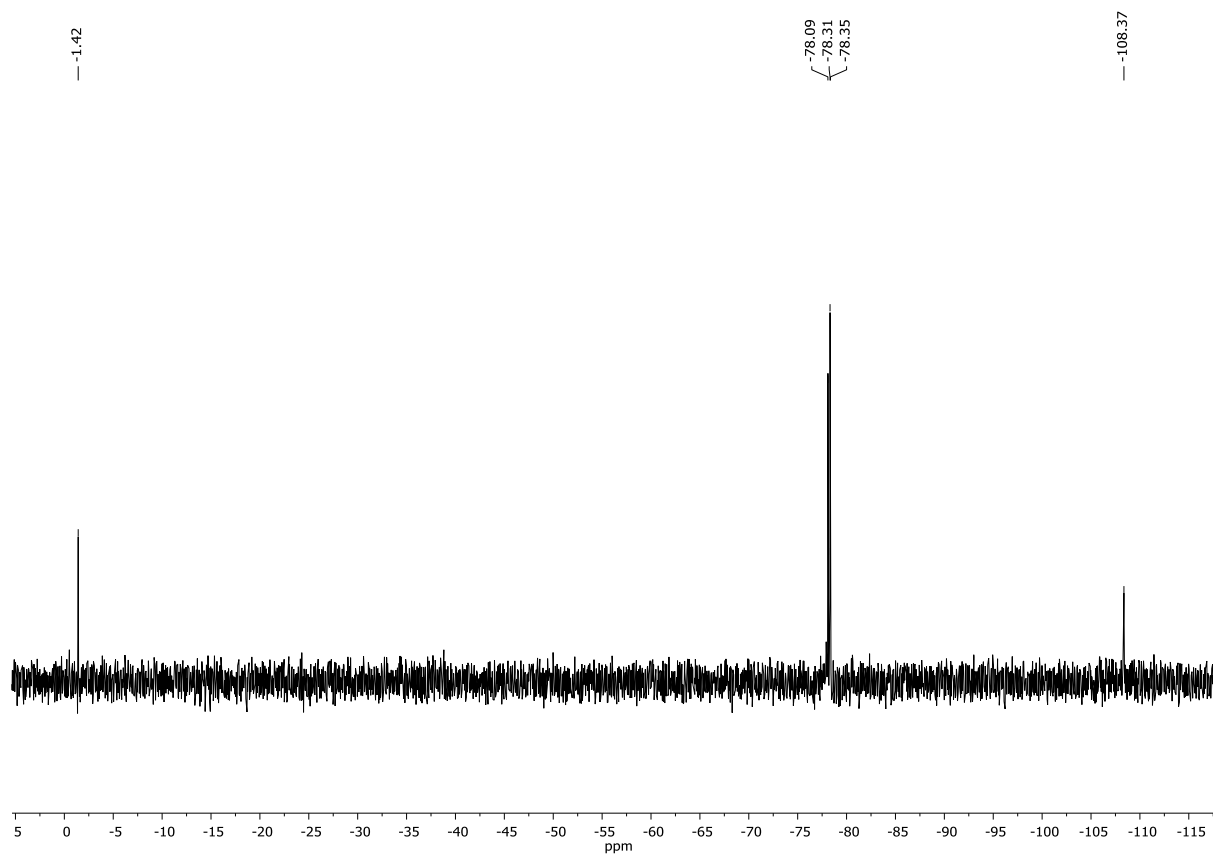


Figure S3 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of $\text{Ph}_7\text{T}_8\text{-OSiH}$.

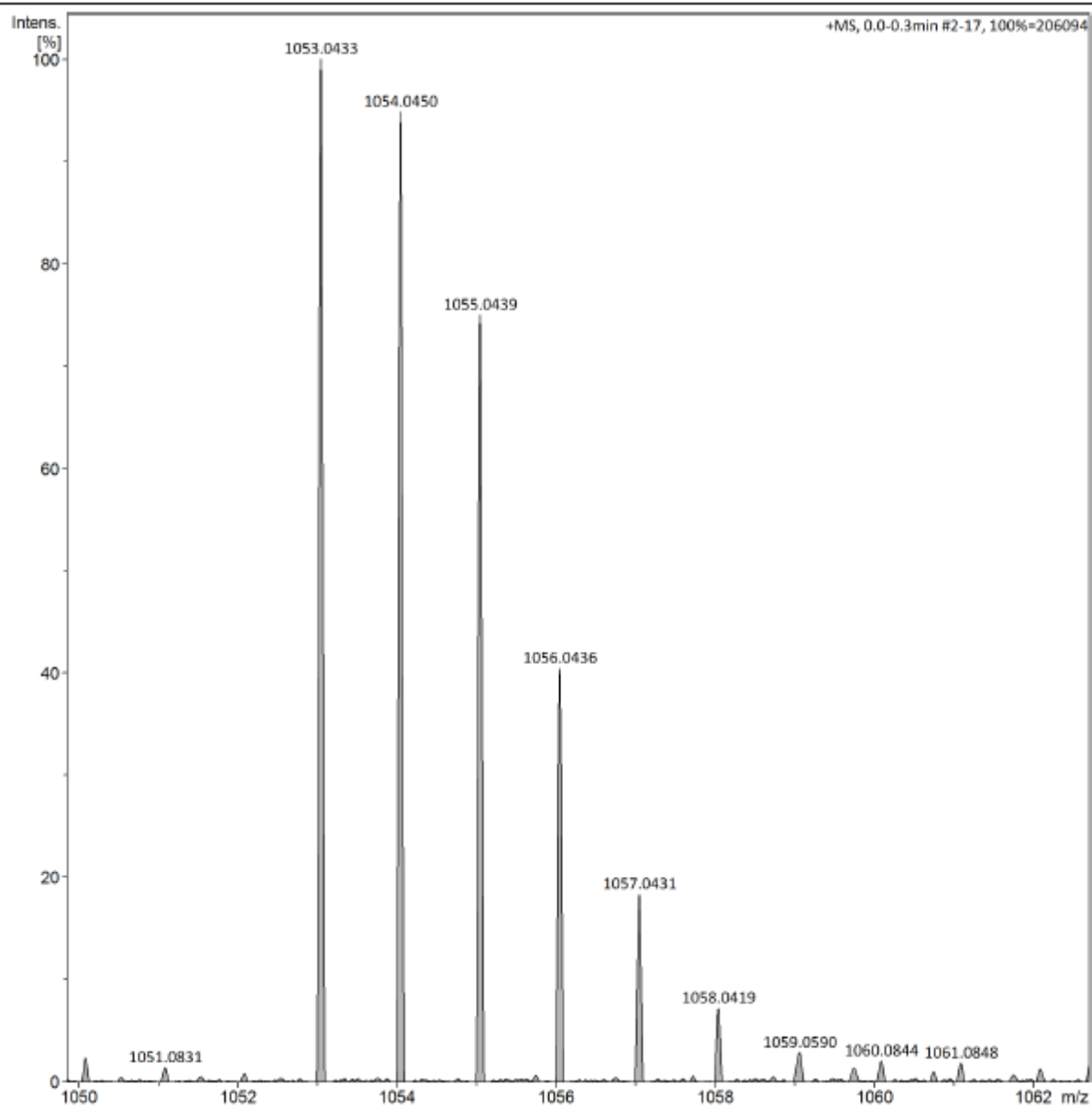


Figure S4 ESI-TOF-MS spectrum of **Ph₇T₈-OsiH**.

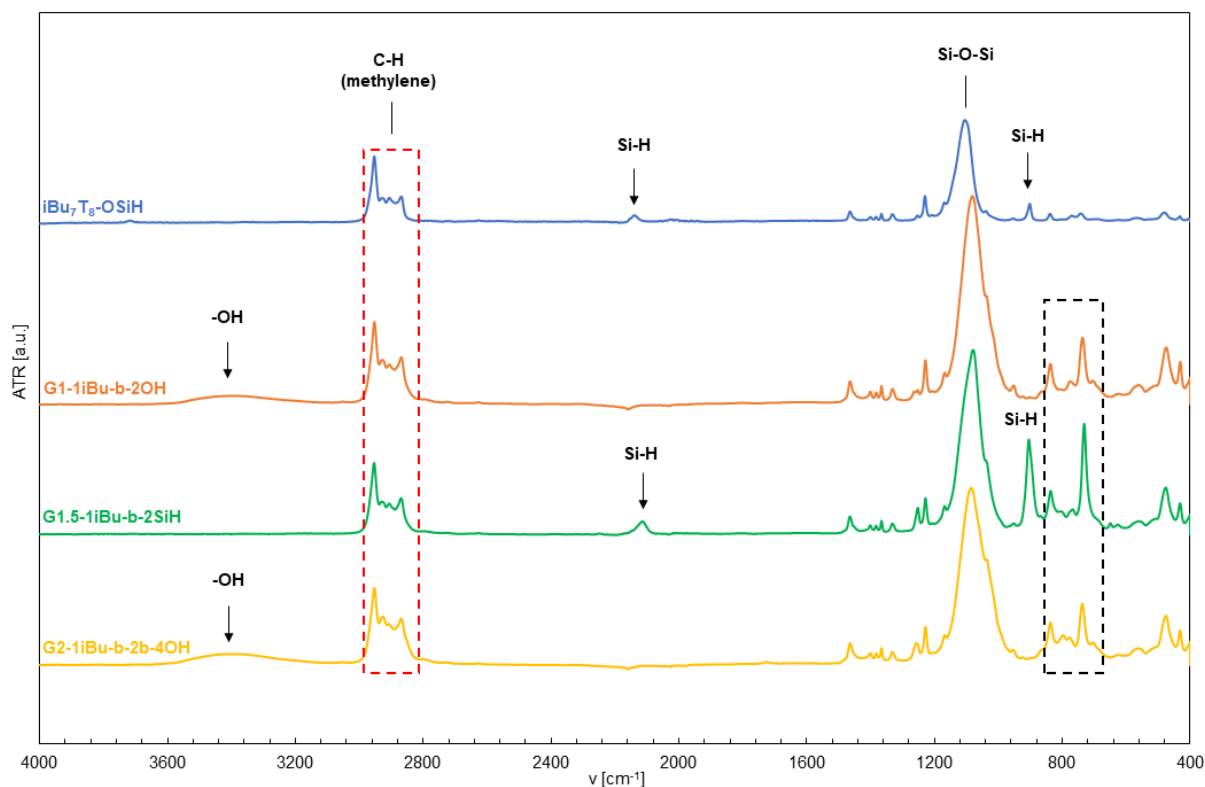


Figure S5 FT-IR stacked spectra of **DDSQ-2SiH** (blue), **G1-2D-b-4OH** (orange), **G1.5-2D-b-4SiH** (green) and **G2-2D-b-4b-8OH** (yellow) for isolated compounds. Rectangle frame is corresponding to bending (rocking) vibrations (ρ) -OH, -CH₂-, CH₃ groups.

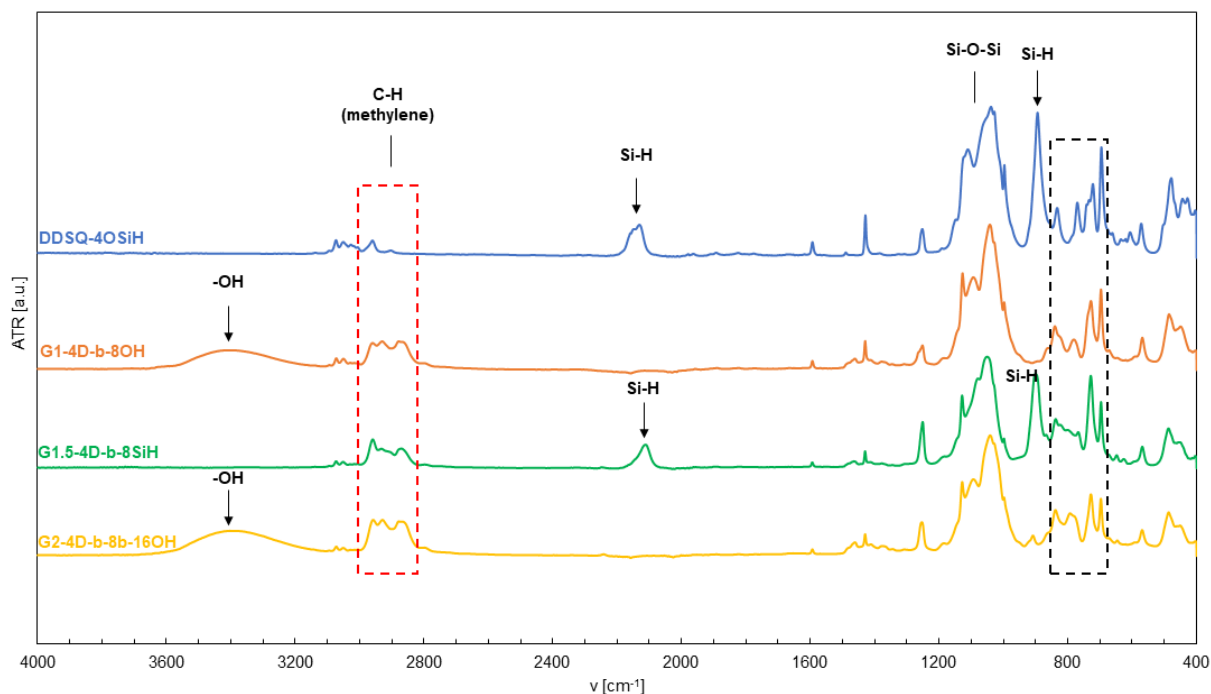


Figure S6 FT-IR stacked spectra of **DDSQ-4OSiH** (blue), **G1-4D-b-8OH** (orange), **G1.5-4D-b-8SiH** (green) and **G2-4D-b-2b-16OH** (yellow) for isolated compounds. Rectangle frame is corresponding to bending (rocking) vibrations (ρ) -OH, -CH₂-, CH₃ groups.

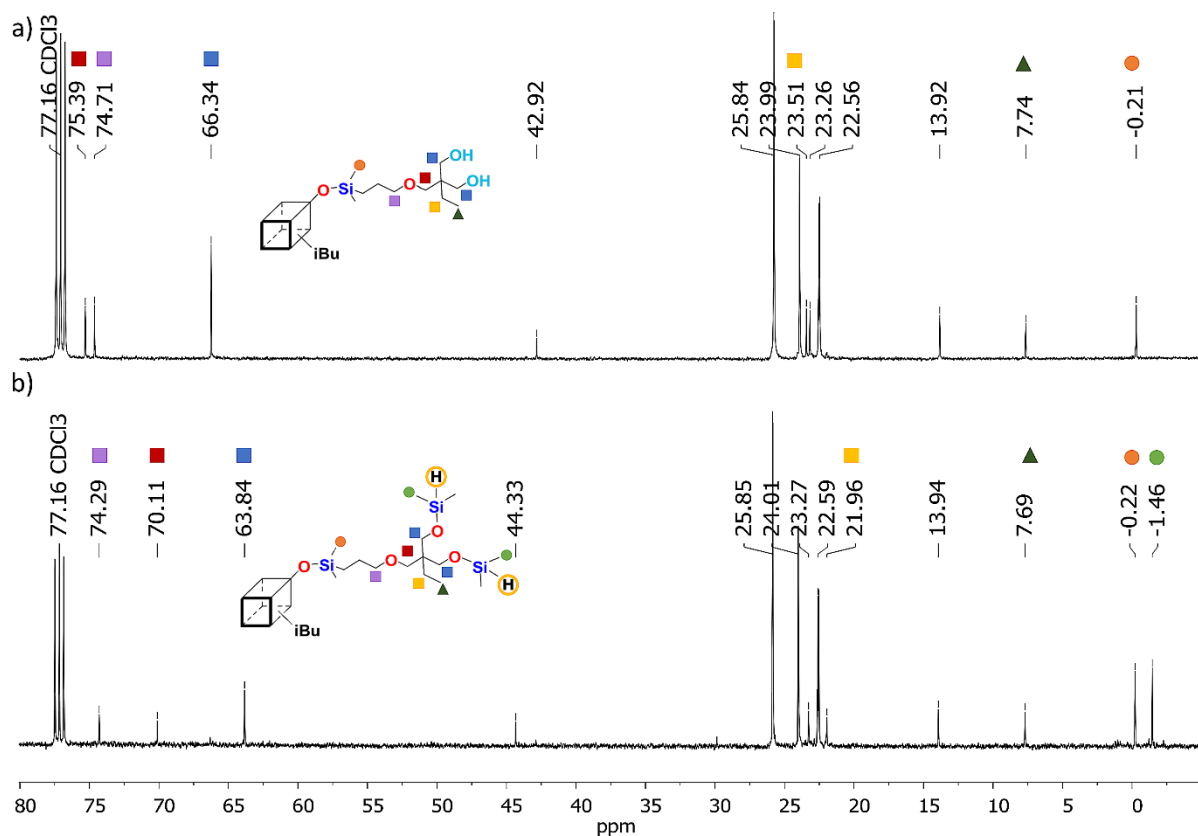


Figure S7 A selected range of stacked ^{13}C NMR spectra of a) G1-1iBu-b-2OH, b) G1.5-1iBu-b-2SiH.

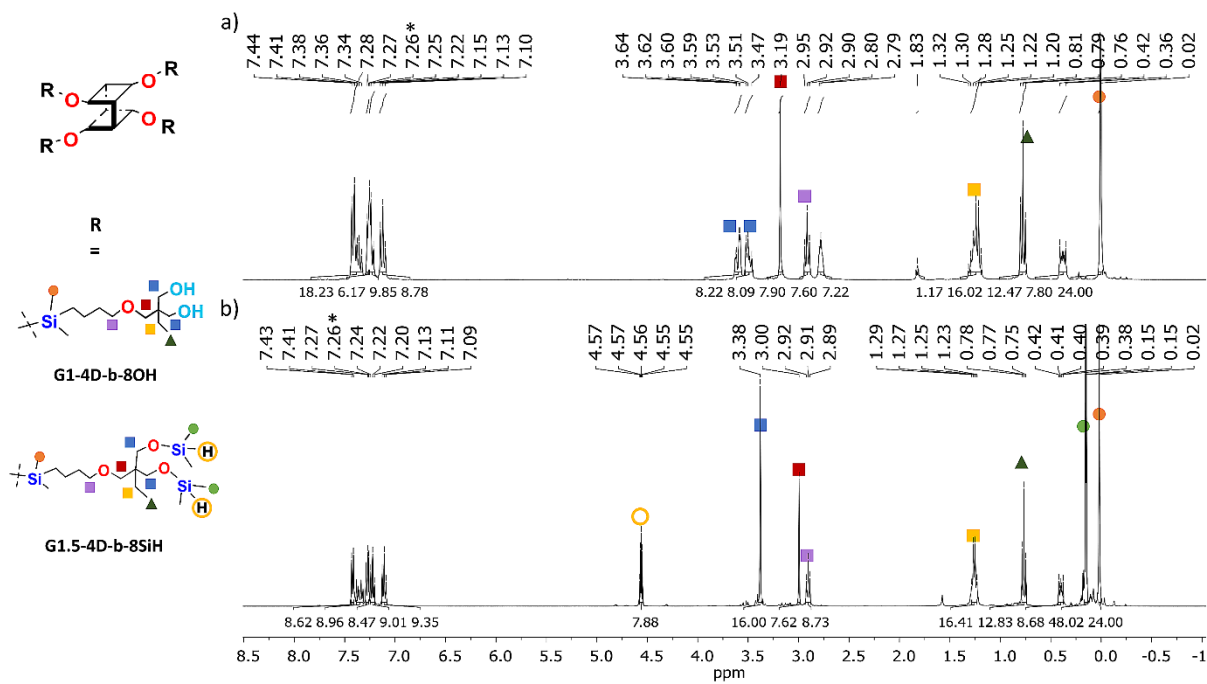


Figure S8 A selected range of stacked ^1H NMR spectra of a) G1-4D-b-8OH, b) G1.5-4D-b-8SiH. *) Reference resonance line from CDCl_3 .

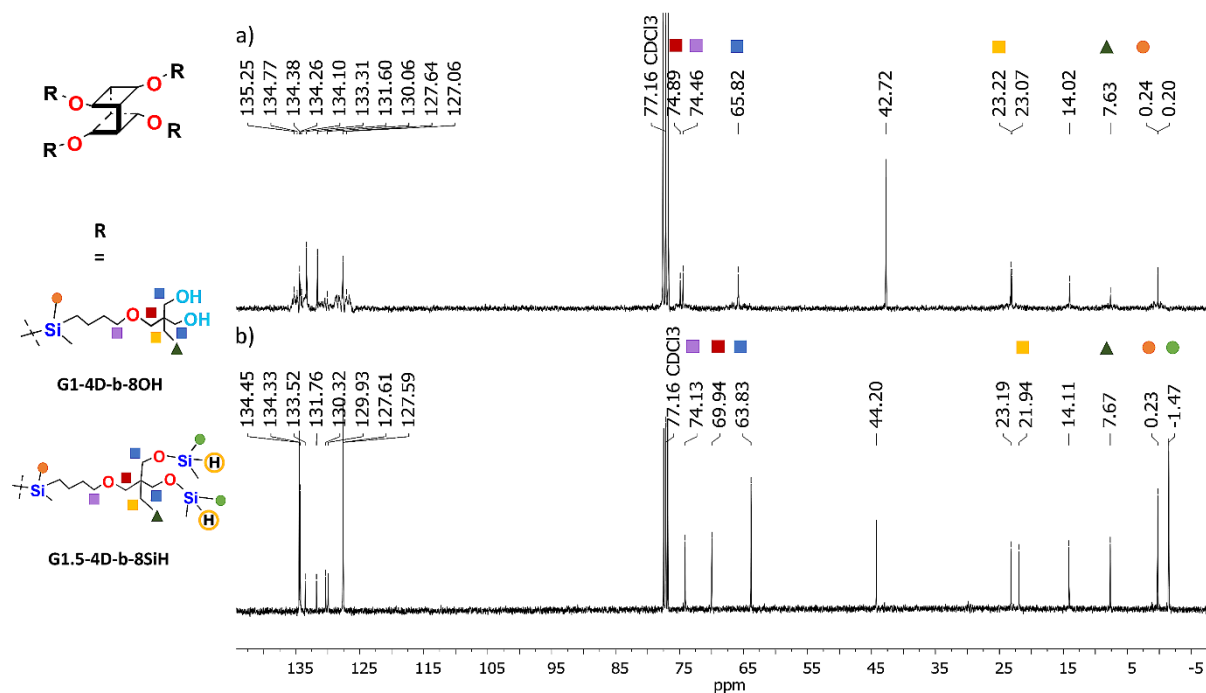


Figure S9 A selected range of stacked ^{13}C NMR spectra of a) G1-4D-b-8OH, b) G1.5-4D-b-8SiH.

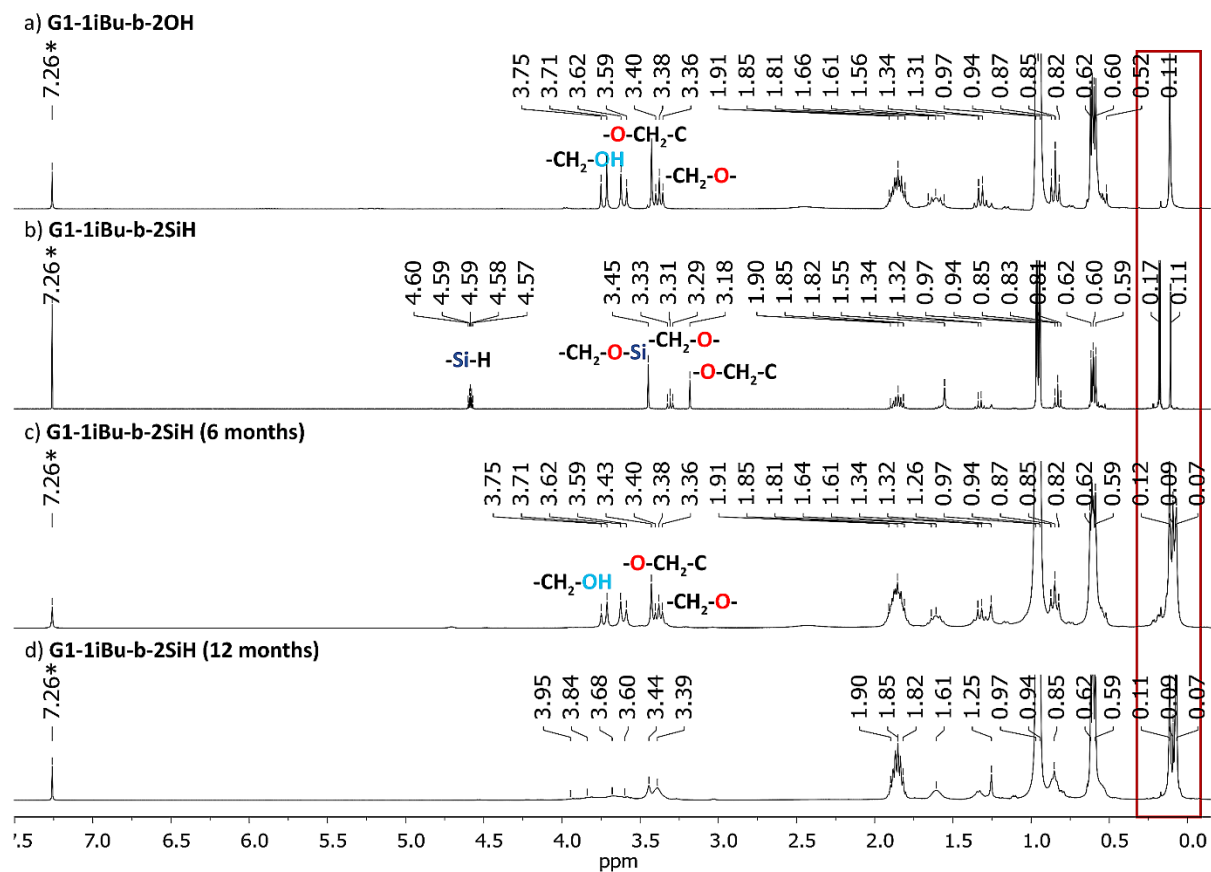


Figure S10 A selected range of stacked ^1H NMR spectra of a) G1-1iBu-b-2OH, b) G1.5-1iBu-b-2SiH, c) G1.5-1iBu-b-2SiH (6 months), d) G1.5-1iBu-b-2SiH (12 months). *) Reference resonance line from CDCl₃.

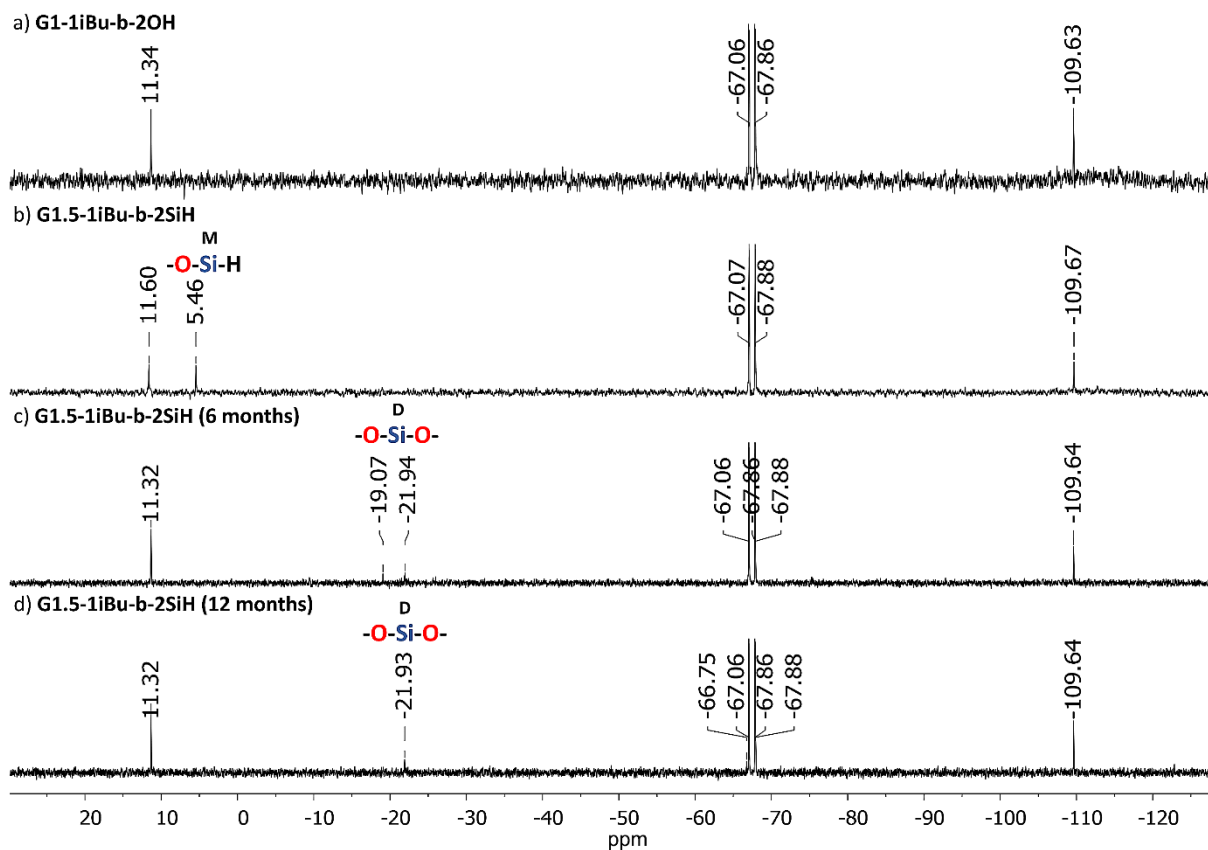


Figure S11 A selected range of stacked ^{29}Si NMR spectra of a) G1-1iBu-b-2OH, b) G1.5-1iBu-b-2SiH, c) G1.5-1iBu-b-2SiH (6 months), d) G1.5-1iBu-b-2SiH (12 months).

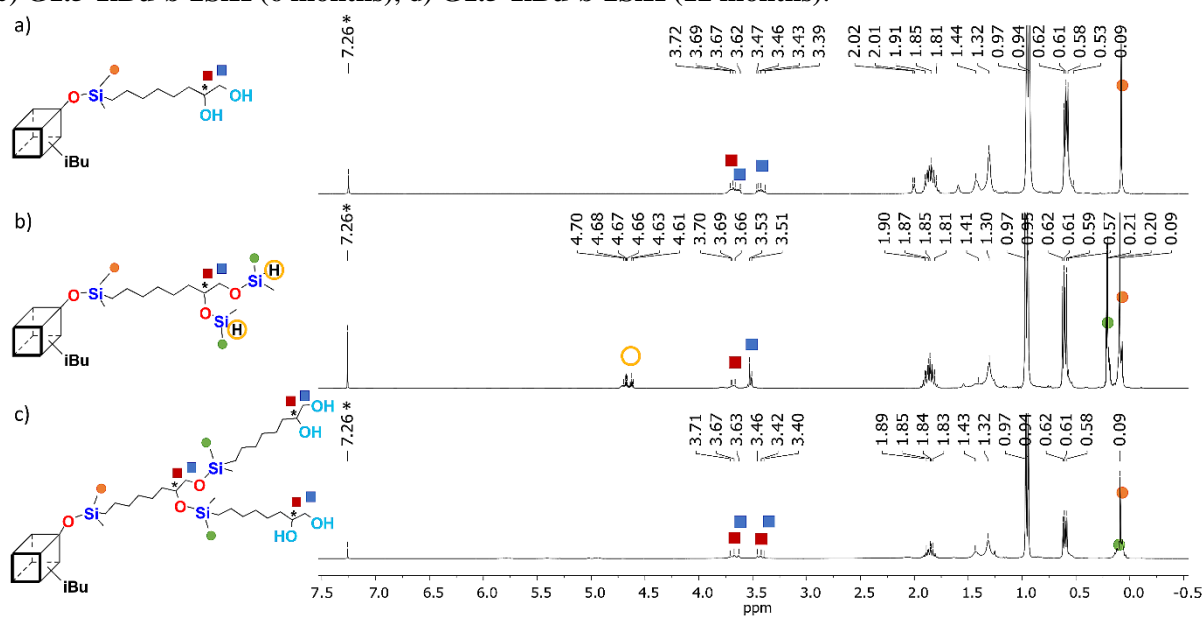


Figure S12 A selected range of stacked ^1H NMR spectra of a) G1-1iBu-a-2OH, b) G1.5-1iBu-a-2SiH, c) G2-1iBu-a-2a-4OH. *) Reference resonance line from CDCl_3 .

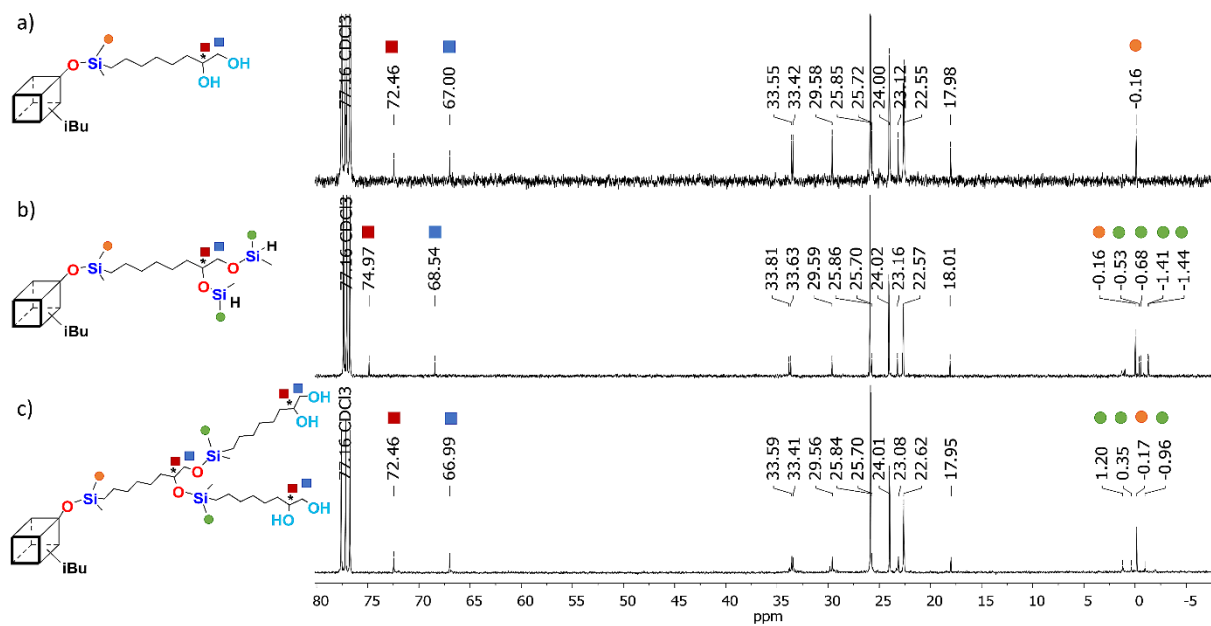


Figure S13 A selected range of stacked ^{13}C NMR spectra of: a) **G1-1iBu-a-2OH**, b) **G1.5-1iBu-a-2SiH**, c) **G2-1iBu-a-2a-4OH**.

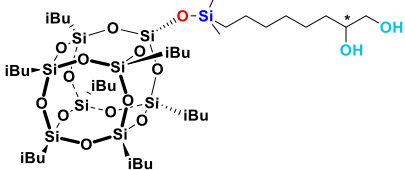
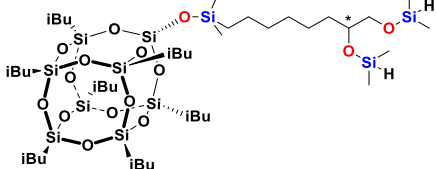
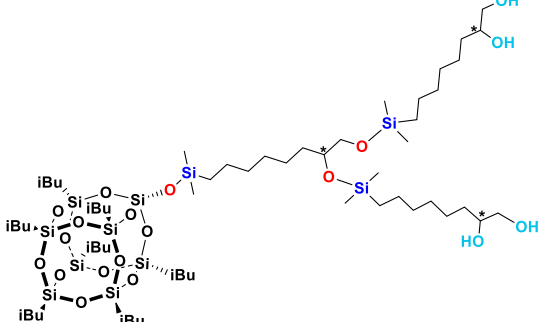
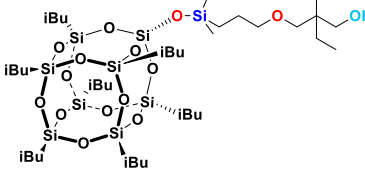
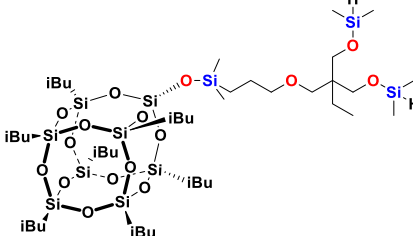
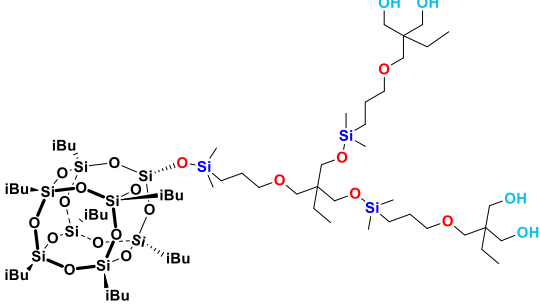
5. Solubility of obtained products

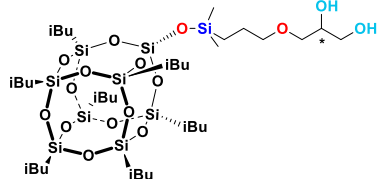
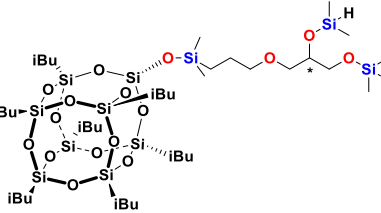
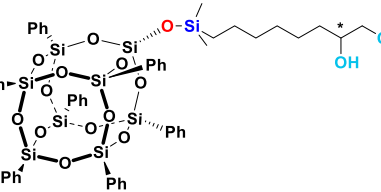
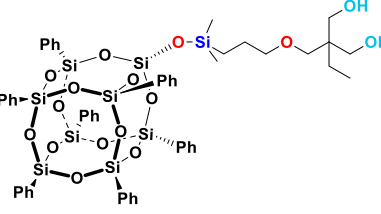
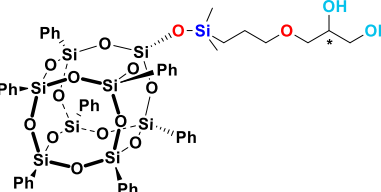
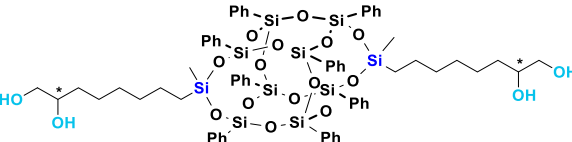
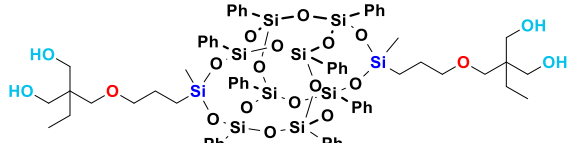
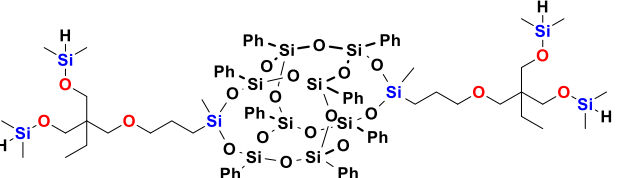
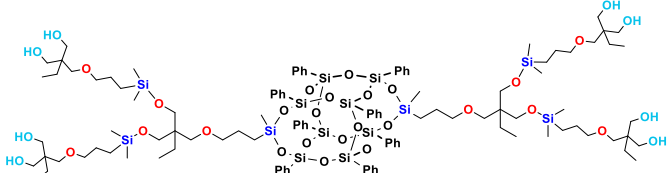
Table S1 The solubility of obtained systems in selected solvents.^{a)}

	G1-1iBu-a-2OH	G1-1iBu-b-2OH	G1-2D-a-4OH	G1-2D-b-4OH	G1-4D-a-8OH	G1-4D-b-8OH	G2-4D-b-8b-16OH
DCM	25 μ L	15 μ L	28 μ L	25 μ L	30 μ L	30 μ L	27 μ L
Et ₂ O	28 μ L	56 μ L	18 μ L	70 μ L	18 μ L	102 μ L	42 μ L
THF	18 μ L	15 μ L	34 μ L	22 μ L	28 μ L	21 μ L	27 μ L
Toluene	30 μ L	20 μ L	27 μ L	25 μ L	24 μ L	19 μ L	25 μ L
MeOH	insoluble*	insoluble*	1700 μ L	1600 μ L	insoluble*	275 μ L	60 μ L
MeCN	insoluble*	insoluble*	3850 μ L	2160 μ L	insoluble*	664 μ L	137 μ L
<i>n</i> -hexane	40 μ L	28 μ L	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*	insoluble*

^{a)} The solubility was checked for 20 mg samples; *sample was insoluble in 7 mL of solvent.

6. Table of isolated compounds

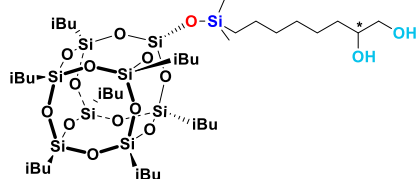
Structure	Compound Abbrev.	Isolation yield [%]	Page
	G1-1iBu-a-2OH	92	S-17-
	G1.5-1iBu-a-2SiH	79	S-20-
	G2-1iBu-a-2a-4OH	39	S-23-
	G1-1iBu-b-2OH	81	S-26-
	G1.5-1iBu-b-2SiH	82	S-29-
	G2-1iBu-b-2b-4OH	28	S-31-

	G1-1iBu-c-2OH	96	S-34-
	G1.5-1iBu-c-2SiH	72	S-36-
	G1-1Ph-a-2OH	43	S-38-
	G1-1Ph-b-2OH	47	S-41-
	G1-1Ph-c-2OH	36	S-44-
	G1-2D-a-4OH	92	S-47-
	G1-2D-b-4OH	85	S-50-
	G1.5-2D-b-4SiH	85	S-53-
	G2-2D-b-4b-8OH	18	S-55-

	G1-2D-c-4OH	86	S-58-
	G1-4D-a-8OH	71	S-61-
	G1-4D-b-8OH	81	S-64-
	G1.5-4D-b-8SiH	76	S-67-
	G2-4D-b-8b-16OH	20	S-69-
	G1-4D-c-8OH	81	S-71-

7. Characterization data of the obtained products

G1-1iBu-a-2OH



White solid. Isolated Yield 92%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.09 (s, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.53 (s, 2H, -SiCH₂), 0.58-0.62 (m, 14H, -CH₂- (iBu)), 0.94-0.97 (m, 42H, -CH₃ (iBu)), 1.32-1.44 (m, 10H, -CH₂-), 1.78-1.91 (m, 8H, -CH- (iBu)), 1H, -OH), 2.01-2.02 (d, 1H, -OH), 3.39-3.47 (m, 1H, -CH₂-OH), 3.62-3.67 (m, 1H, -CH₂-OH), 3.69-3.74 (m, 1H, -CH-OH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.16 (-Si(CH₃)₂), 17.98 (-SiCH₂), 22.55-22.63 (-CH₂-, (iBu)), 23.12 (-CH₂-), 23.98-23.99 (-CH-, (iBu)), 25.72-25.85 (-CH₃, (iBu)), 29.58 (-CH₂-), 33.42 (-CH₂-), 33.55 (-CH₂-), 67.00 (-CH₂-OH), 72.46 (-CH-OH).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.33 (-Si(CH₃)₂), -67.09, -67.88, (-Si(CH₂), (iBu)), -109.68 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3371.97 (-OH), 2953.65, 2925.57, 2868.72 (C-H), 1464.70 (C-H), 1264.21, 1228.38 (Si-C), 1168.32, 1084.43 (Si-O-Si).

ESI-TOF-MS: Calcd. For C₃₈H₈₆Na⁺O₁₅Si₉: m/z 1057.3782 [M + Na⁺]. Found: 1057.3789.

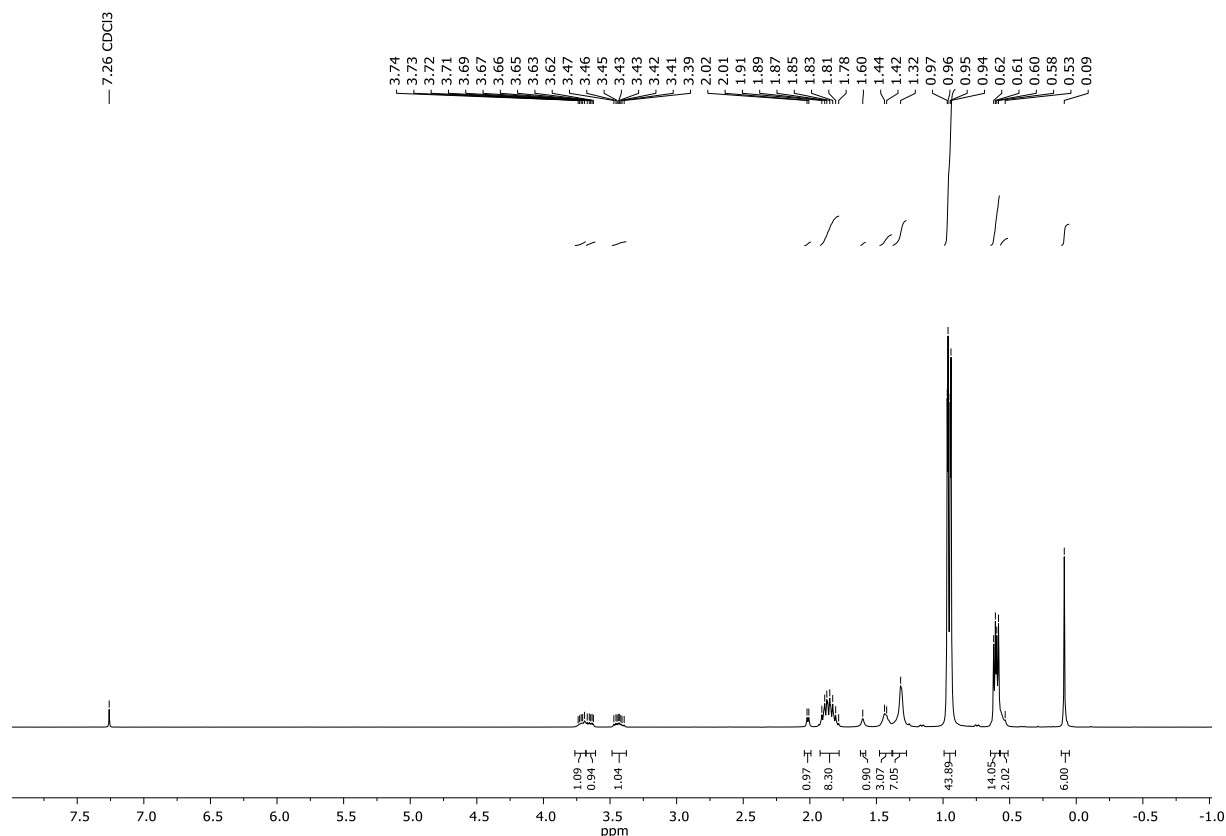


Figure S14 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-1iBu-a-2OH.

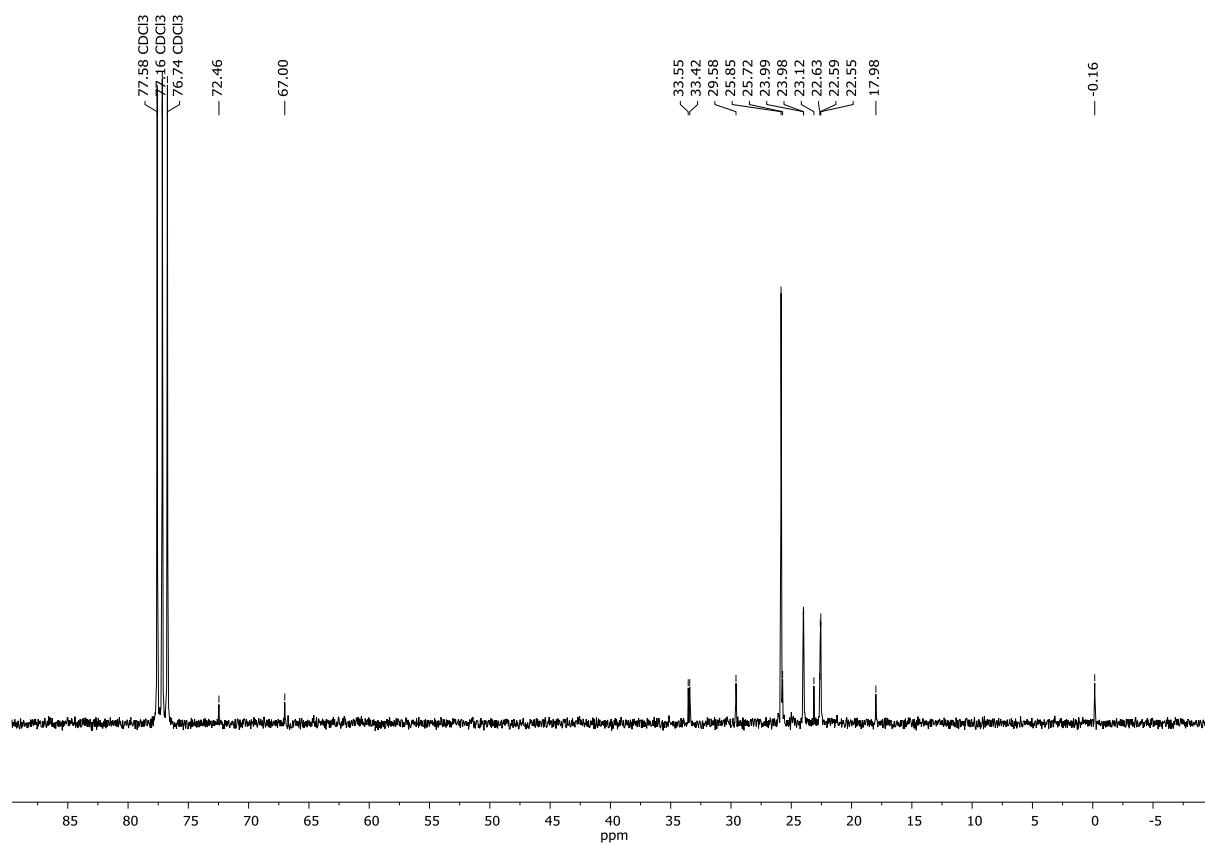


Figure S15 ¹³C NMR (75.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-liBu-a-2OH**.

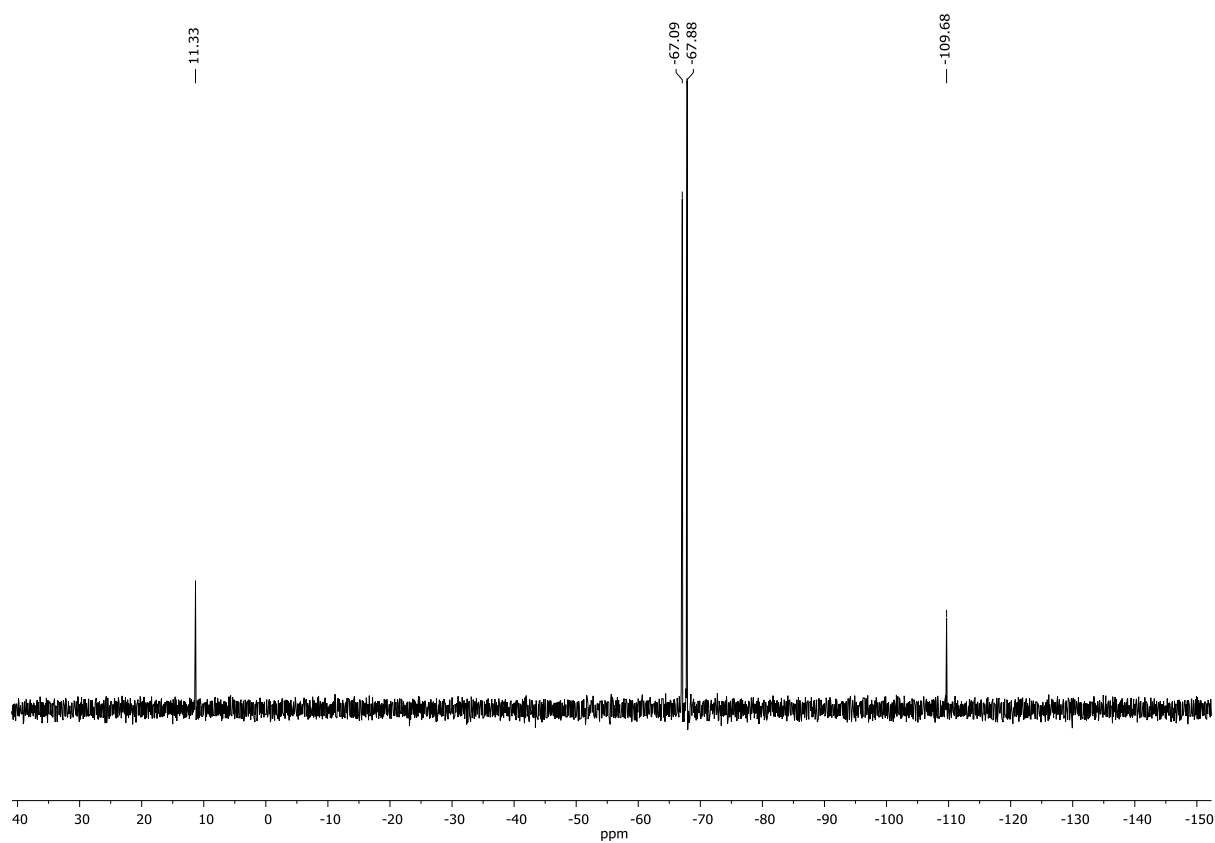


Figure S16 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-liBu-a-2OH**.

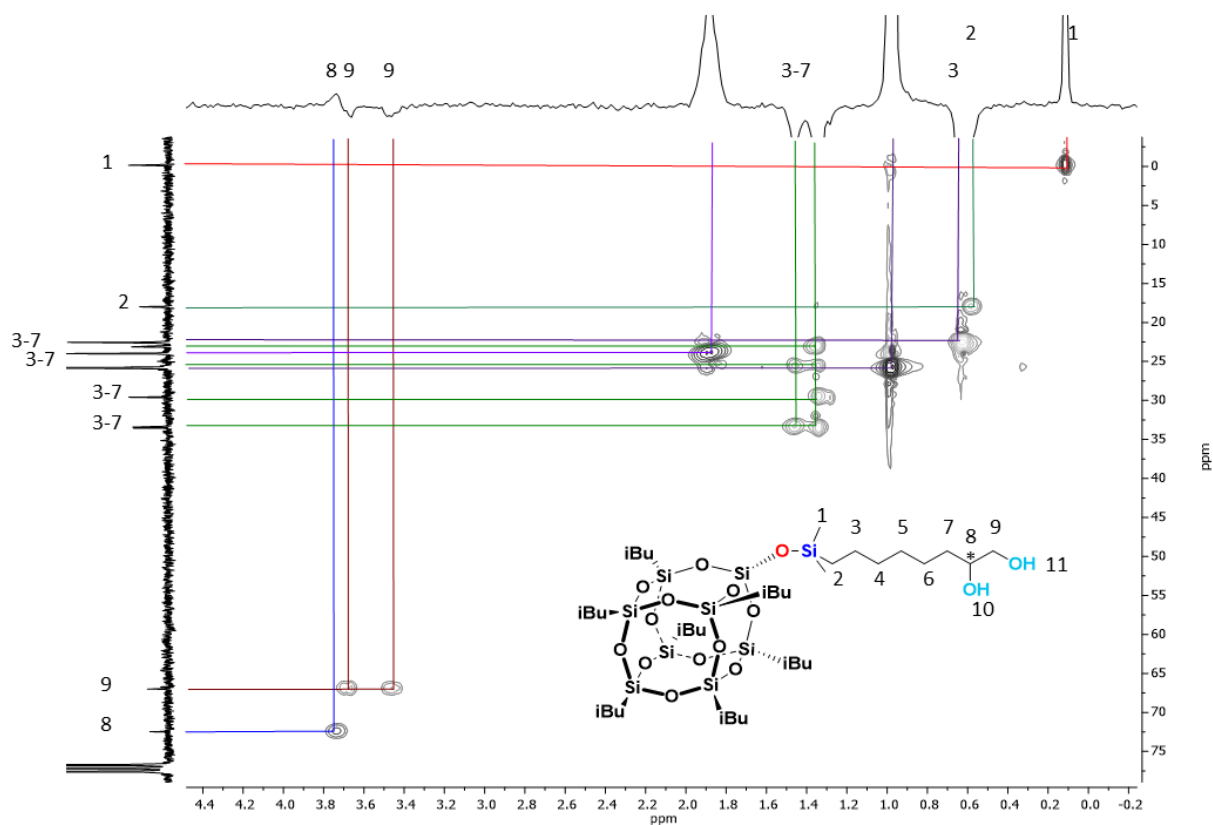


Figure S17 ^1H — ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-a-2OH**.

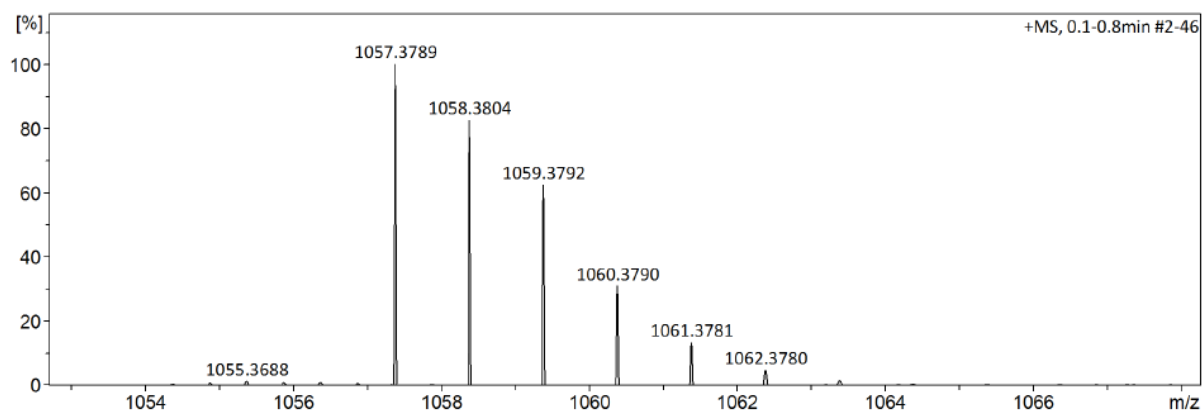
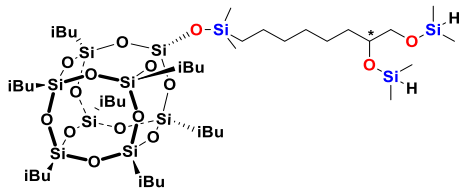


Figure S18 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-1iBu-a-2OH**.

G1.5-1iBu-a-2SiH



White solid. Isolated Yield 79%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.08 (d, J_{H-H} = 6.6 Hz, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.21 (d, J_{H-H} = 2.8 Hz, 12H, -Si(CH₃)₂H), 0.54-0.62 (m, 14H, -CH₂- (iBu); 2H, -SiCH₂), 0.94-0.97 (dd, J_{H-H} = 6.6, 1.9 Hz, 42H, -CH₃ (iBu)), 1.26-1.30 (m, 10H, -CH₂-), 1.81-1.91 (m, 7H, -CH- (iBu)), 3.51-3.55 (m, 2H, -CH₂-O-), 3.66-3.70 (m, 1H, -CH-O-), 4.61-4.64 (m, 1H, -SiH), 4.66-4.73 (m, 1H, -SiH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -1.44 – -1.41 (-Si(CH₃)₂H), -0.53, -0.68 (-Si(CH₃)₂H), -0.16 (-Si(CH₃)₂), 18.01 (-SiCH₂), 22.57-22.66 (-CH₂- (iBu)), 23.16 (-CH₂-), 23.98-24.02 (-CH-, (iBu)), 25.70 (-CH₂-), 25.86 (-CH₃, (iBu)), 29.59 (-CH₂-), 33.63-33.81 (-CH₂-), 68.54 (-CH₂-O-), 74.97 (-CH-O-).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.38 (-Si(CH₃)₂), 6.24 (-CH-O-Si-H), 4.45 (-CH₂-O-Si-H), -67.10, -67.89, -67.91 (-Si(CH₂), (iBu)), -109.69 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 2952.63, 2923.92, 2906.98, 2867.85 (C-H), 2118.19 (Si-H), 1464.17 (C-H), 1252.64 (Si-C), 1168.36, 1078.72, 1037.86 (Si-O-Si), 904.39 (Si-H).

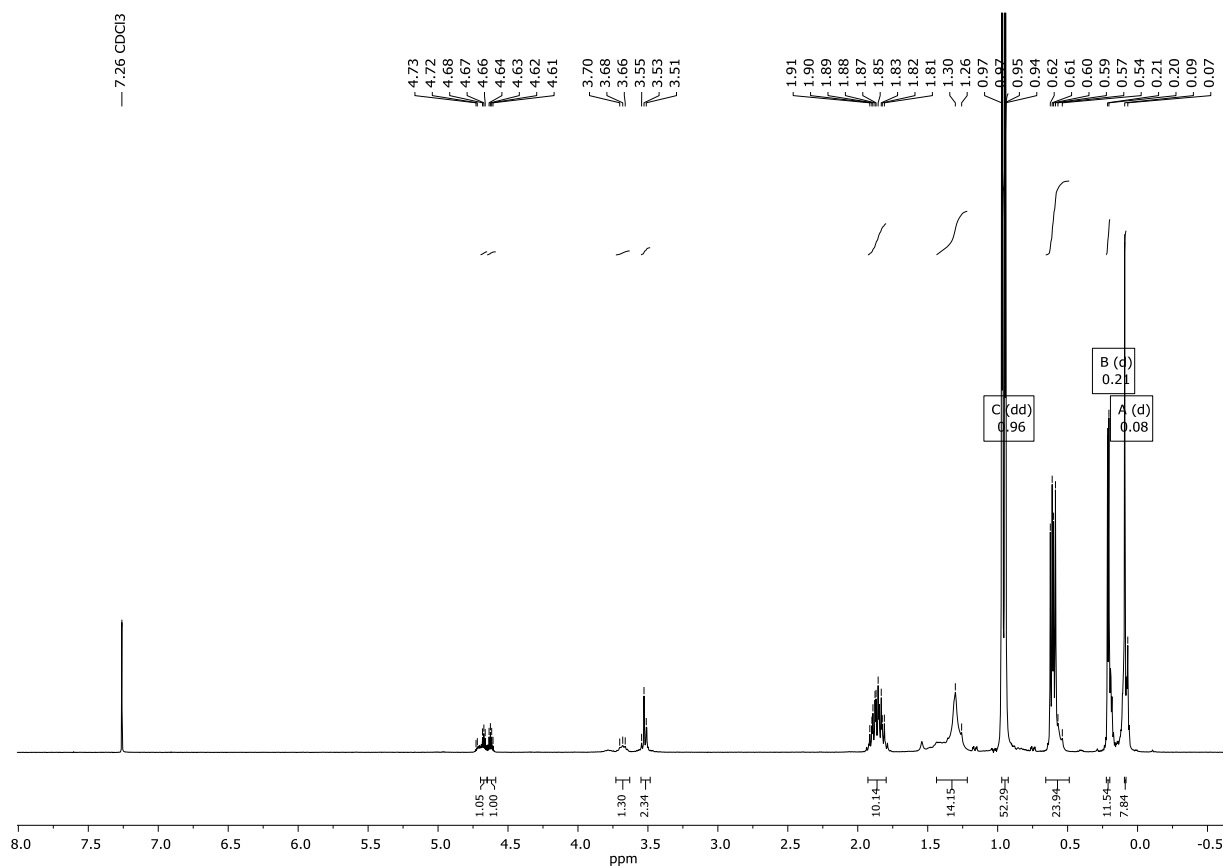


Figure S19 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1.5-1iBu-a-2SiH.

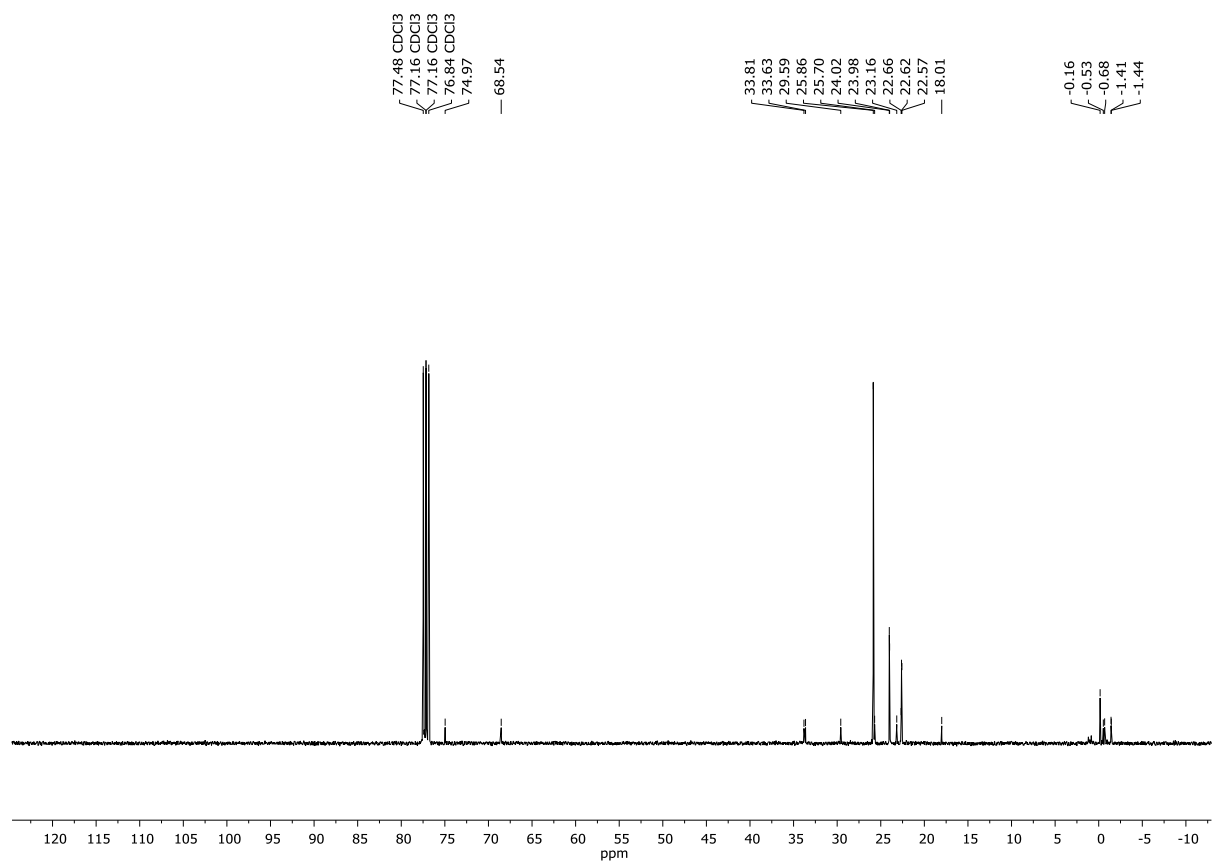


Figure S20 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1.5-1iBu-a-2SiH**

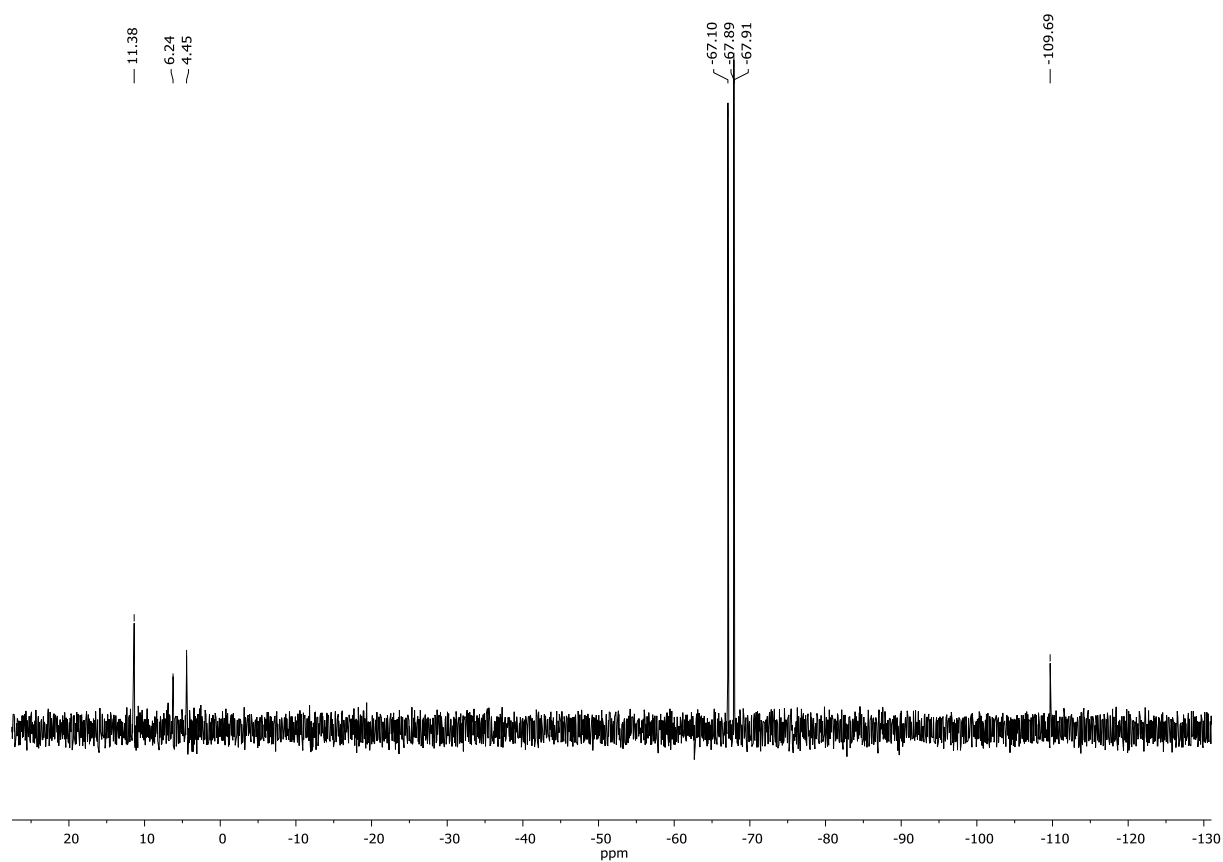


Figure S21 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1.5-1iBu-a-2SiH**.

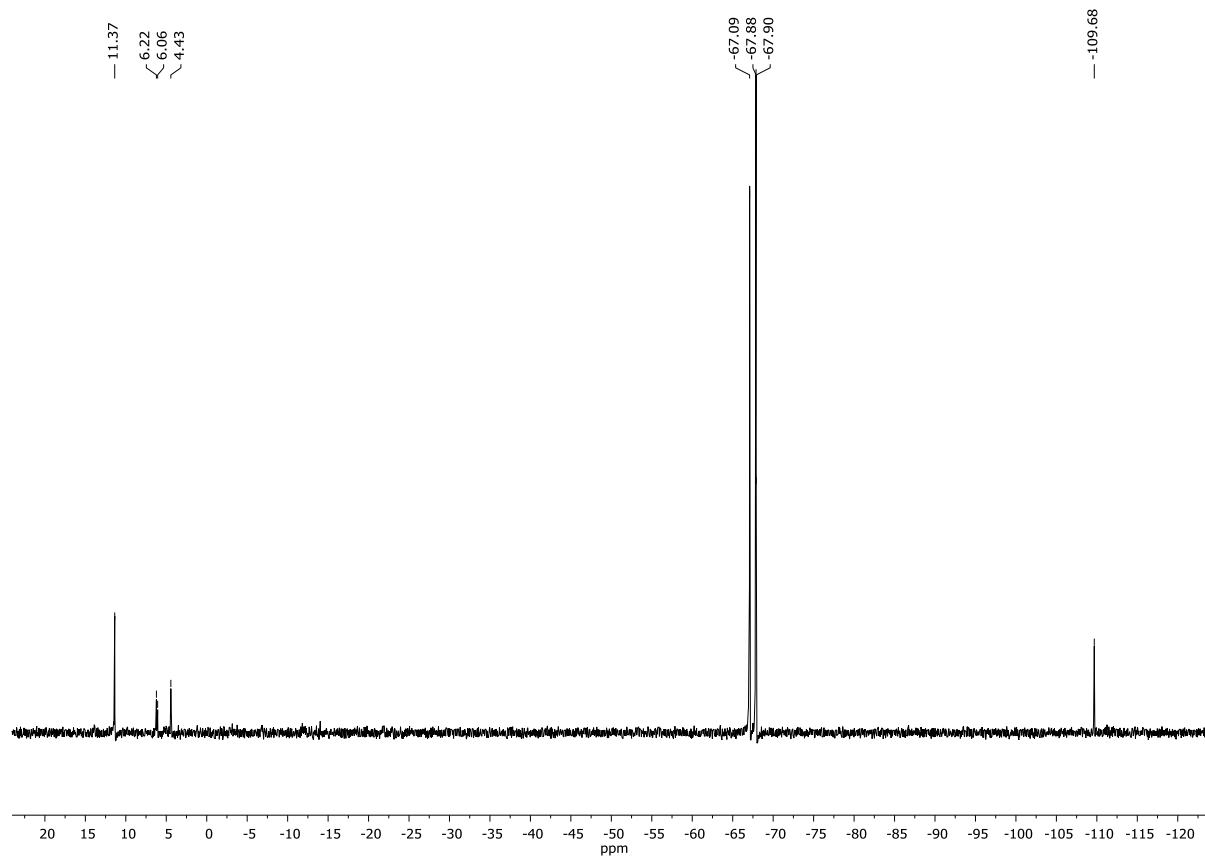
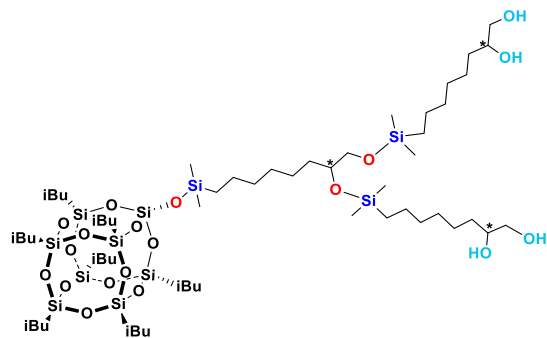


Figure S22 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum showed diastereoisomers of **G1.5-1iBu-a-2SiH**.

G2-1iBu-a-2a-4OH



Waxy solid. Isolated Yield 39%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.07-0.14 (m, -Si(CH₃)₂), 0.53-0.62 (m, -SiCH₂-, -CH₂- (iBu)), 0.95 (dd, J_{H-H} = 6.6, 1.8 Hz, 42H, -CH₃ (iBu)), 1.25-1.43 (m, -CH₂-), 1.81-1.91 (m, -CH- (iBu)), 3.43 (dd, J_{H-H} = 10.8, 7.6 Hz, -CH₂-O-, -CH-O-), 3.63-3.67 (m, -CH₂-OH), 3.69-3.76 (m, -CH-OH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.96 ((-Si(CH₃)₂), -0.17 (-Si(CH₃)₂), 0.35 (-Si(CH₃)₂), 1.20 (-Si(CH₃)₂), 18.00-18.04 (-SiCH₂), 22.57-22.66 (-CH₂-, (iBu)), 23.13 (-CH₂-), 23.97-24.01 (-CH-, (iBu)), 25.73-25.84 (-CH₃, (iBu)), 29.60, 29.85 (-CH₂-), 33.38-33.43 (-CH₂-), 33.54 (-CH₂-), 66.98, 66.99 (-CH₂-O-, -CH₂-OH), 72.41, 72.46 (-CH-O-, -CH-OH).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.33-11.38 (-Si(CH₃)₂), -67.10, -67.88 (-Si(CH₂), (iBu)), -109.68 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3368.03 (-OH), 2952.08, 2923.65, 2867.01 (C-H), 1463.98 (C-H), 1257.70 (Si-C), 1168.35, 1080.66, 1038.32 (Si-O-Si).

ESI-TOF-MS: Calcd. for C₅₈H₁₂₉O₁₉Si₁₁⁻: m/z 1437.6595 [M - H]⁻. Found: 1437.6591.

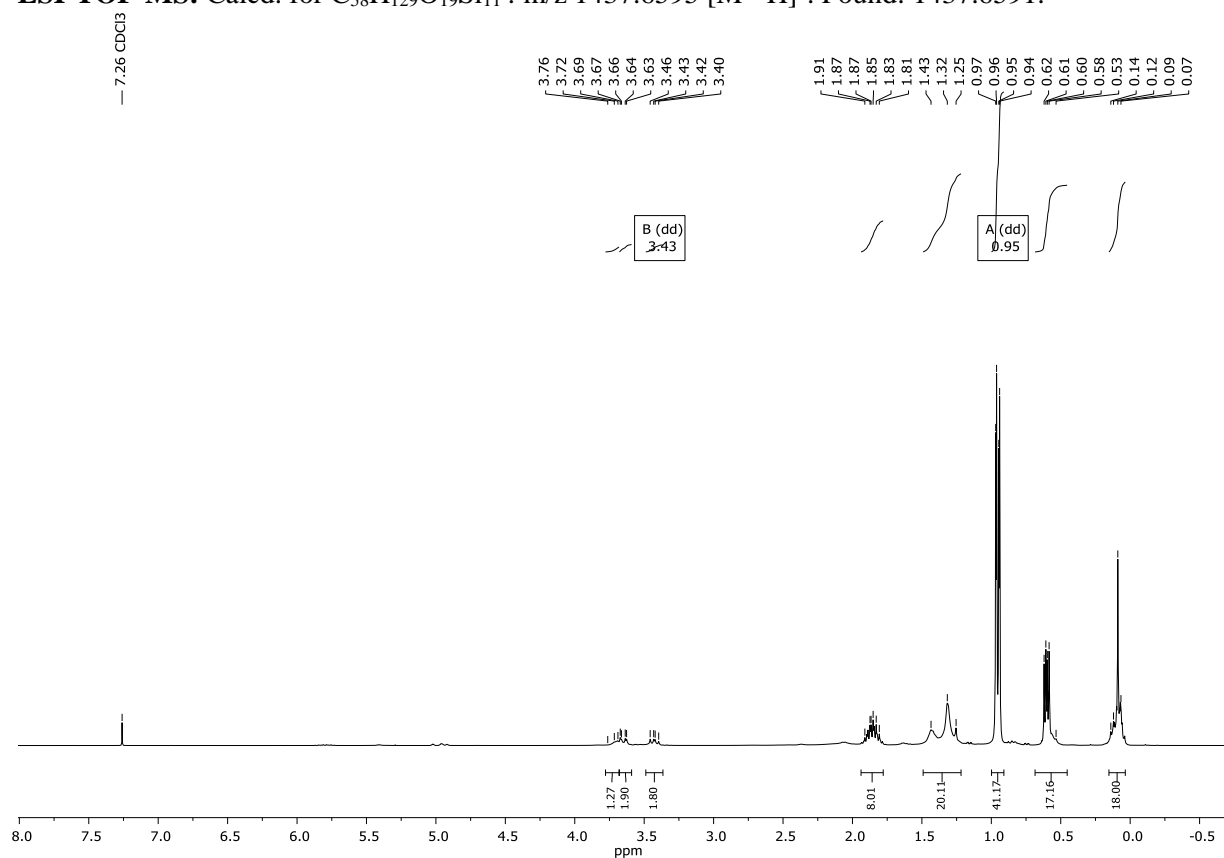


Figure S23 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G2-1iBu-a-2a-4OH.

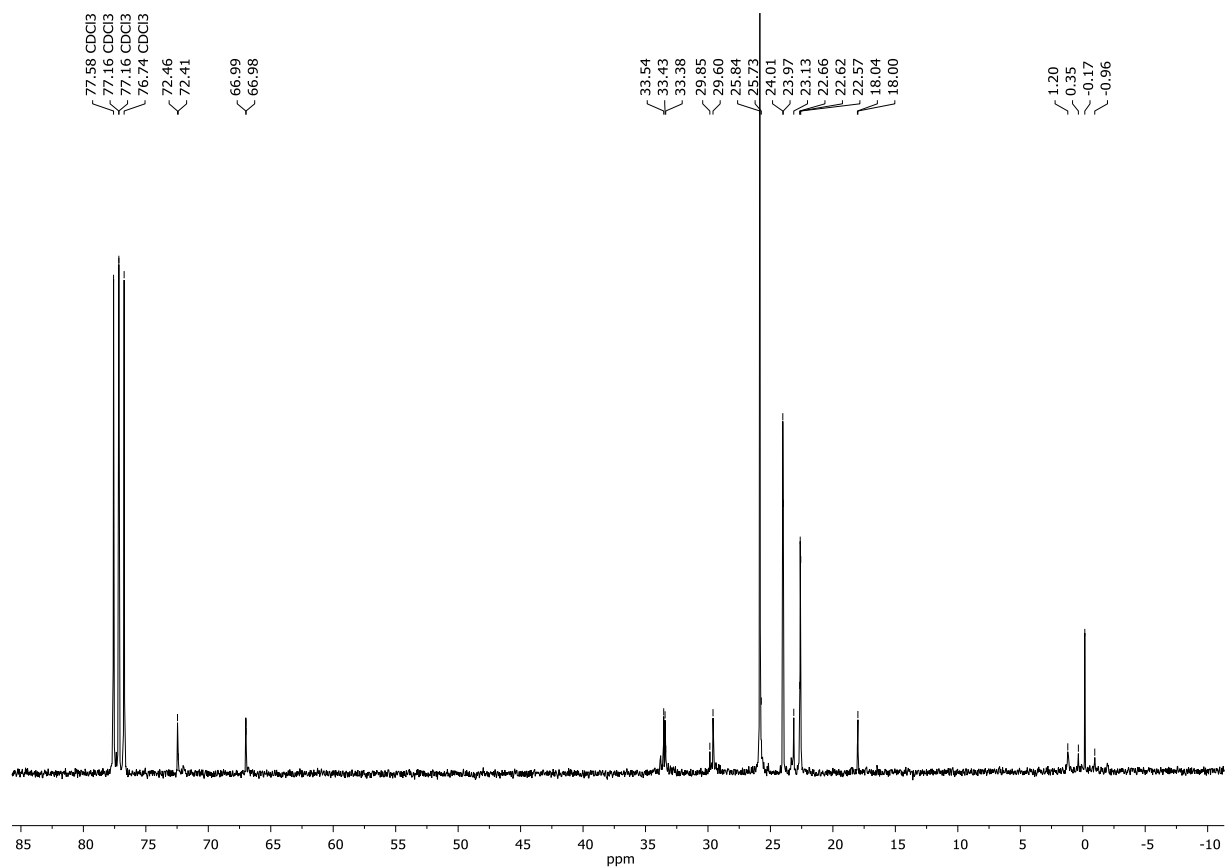


Figure S24 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G2-1iBu-a-2a-4OH**.

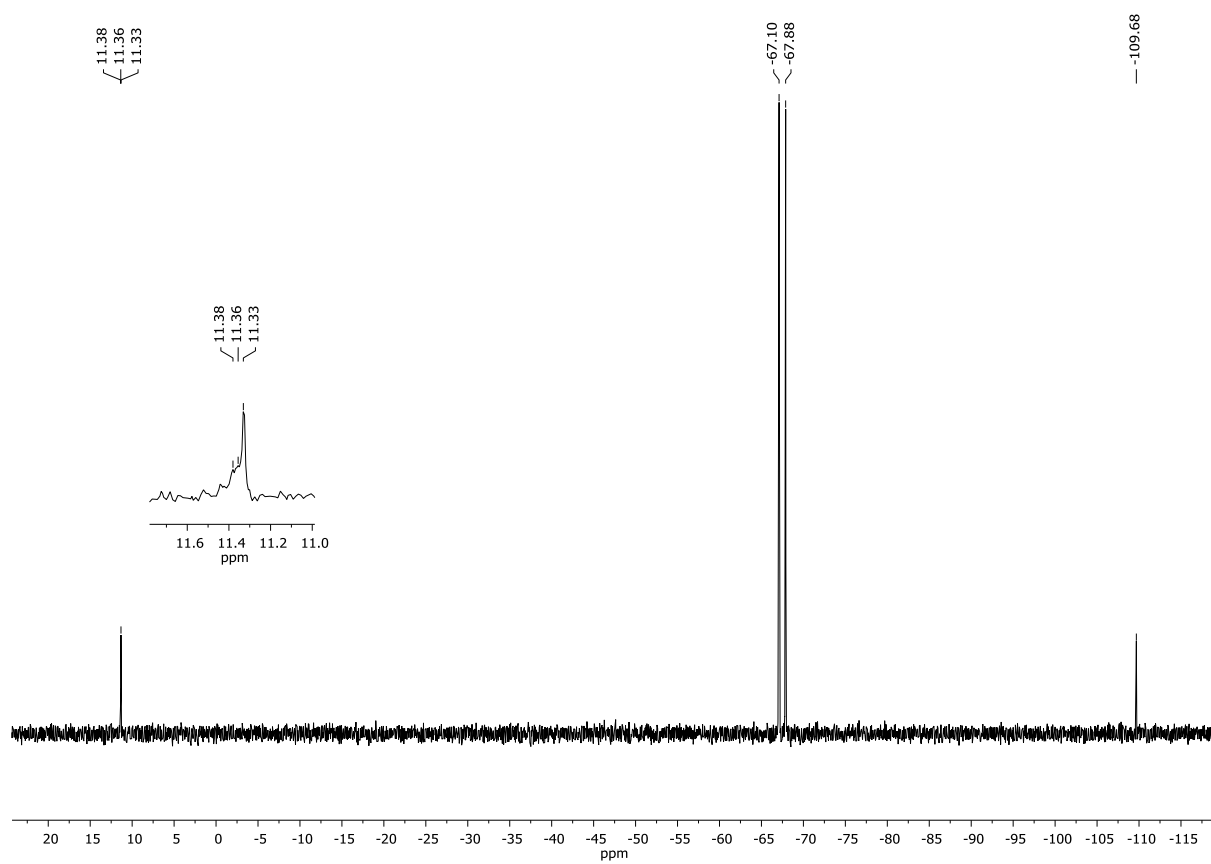


Figure S25 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G2-1iBu-a-2a-4OH**.

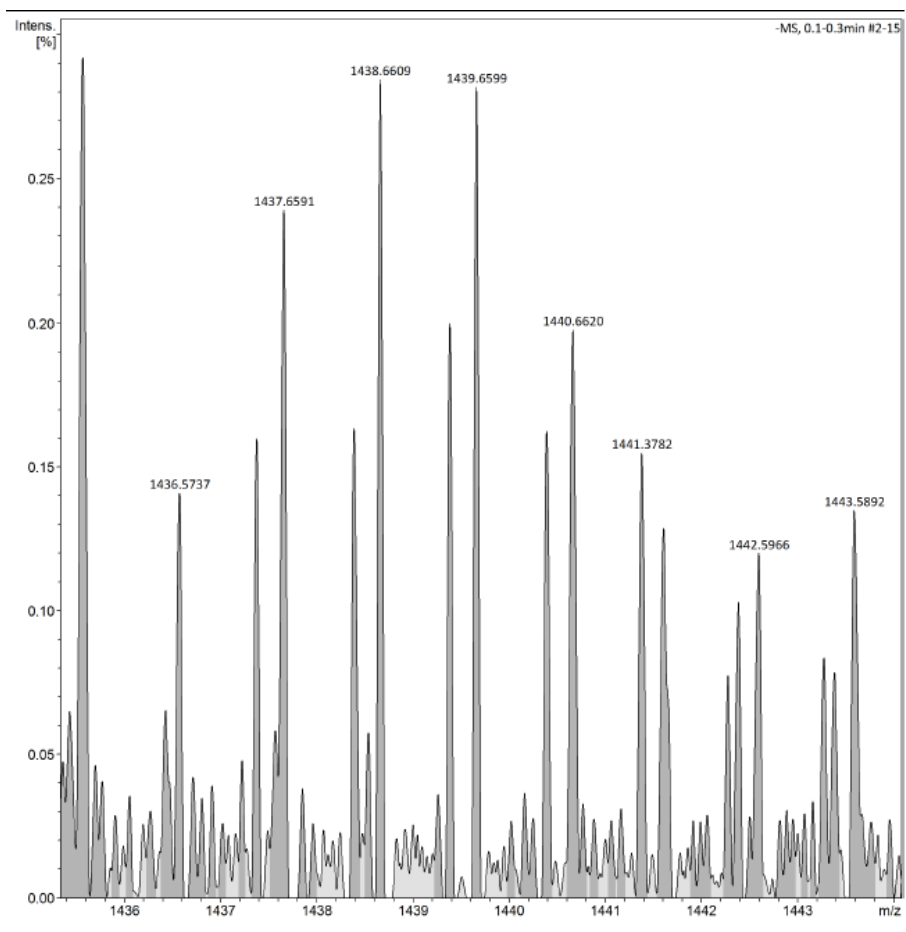
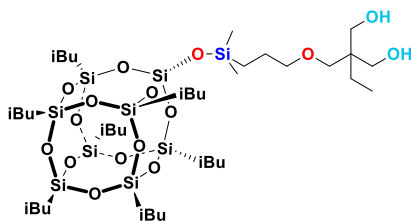


Figure S26 ESI-TOF-MS spectrum of **G2-1iBu-a-2a-4OH**.

G1-iBu-b-2OH



White solid. Isolated Yield 81%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.11 (s, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.58-0.62 (m, 16H, -SiCH₂-, -CH₂- (iBu)), 0.85 (t, *J*_{H-H} = 7.6 Hz, 3H, -CH₃), 0.94-0.97 (m, 42H, -CH₃ (iBu)), 1.29-1.36 (m, 2H, -CH₂-CH₃), 1.56-1.66 (m, 2H, -CH₂-), 1.78-1.93 (m, 7H, -CH- (iBu)), 3.38 (t, *J*_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-O-), 3.59 (s, 2H, -O-CH₂-C-), 3.60 (d, *J*_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, -CH₂-OH), 3.73 (d, *J*_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, -CH₂-OH).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.22 (-Si(CH₃)₂), 7.73 (CH₃-CH₂), 13.90 (-SiCH₂), 22.54-22.64 (-CH₂-, (iBu)), 23.24 (-CH₂-CH₂-), 23.46-23.48 (-CH₂-CH₃), 23.98-24.01 (-CH-, (iBu)), 25.84 (CH₃-, (iBu)), 42.89 (-C-), 66.25, 66.27 (-CH₂-OH), 74.71 (-CH₂-O-), 75.38 (-O-CH₂-C-).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.34 (-Si(CH₃)₂), -67.06, -67.86 (-Si(CH₂), (iBu)), -109.63 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3386.05 (-OH), 2952.85, 2927.40, 2906.11, 2868.50 (C-H), 1464.34 (C-H), 1228.54 (Si-C), 1168.36, 1081.06 (Si-O-Si).

ESI-TOF-MS: Calcd. for C₃₉H₈₇O₁₆Si₉: m/z 1063.3923 [M - H]⁻. Found: 1063.3933.

The compound is reported to be used in literature but its analytical data are unknown.³

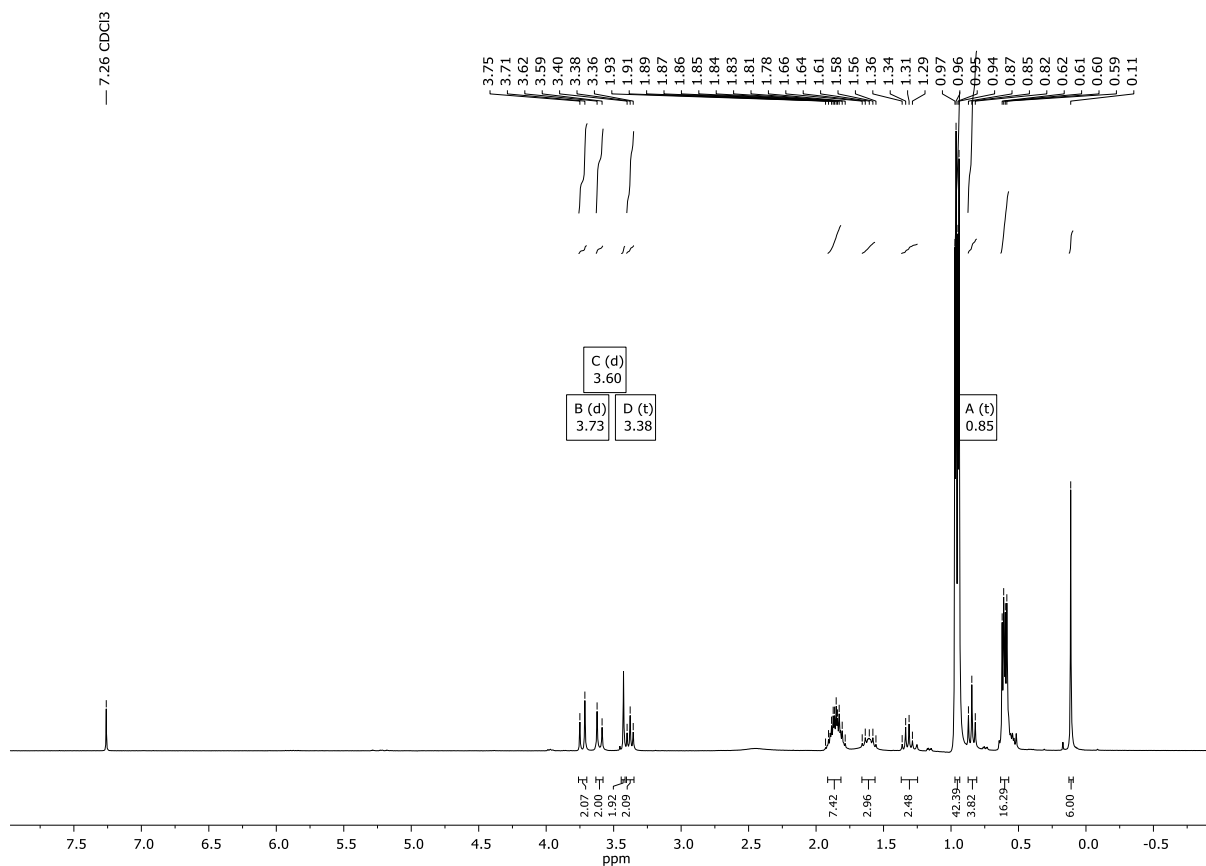


Figure S27 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-iBu-b-2OH.

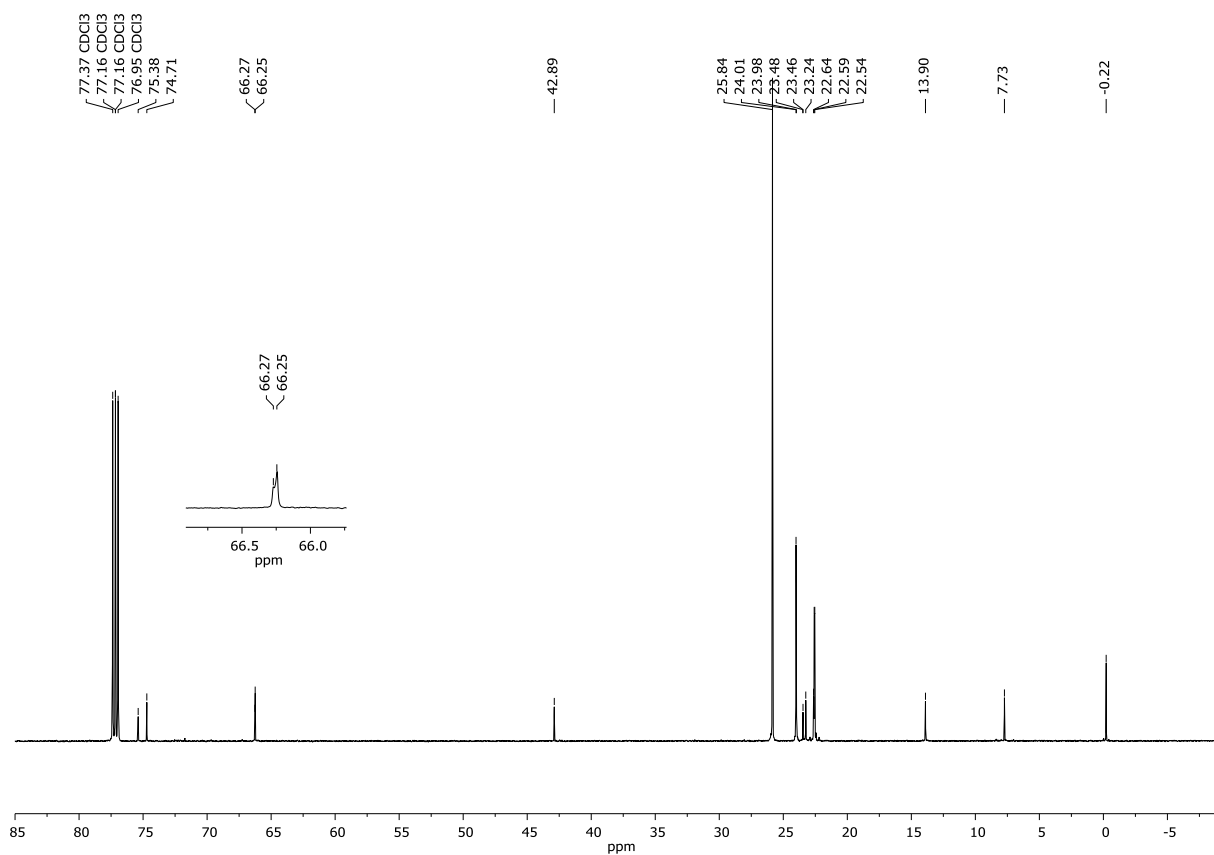


Figure S28 ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1iBu-b-2OH**.

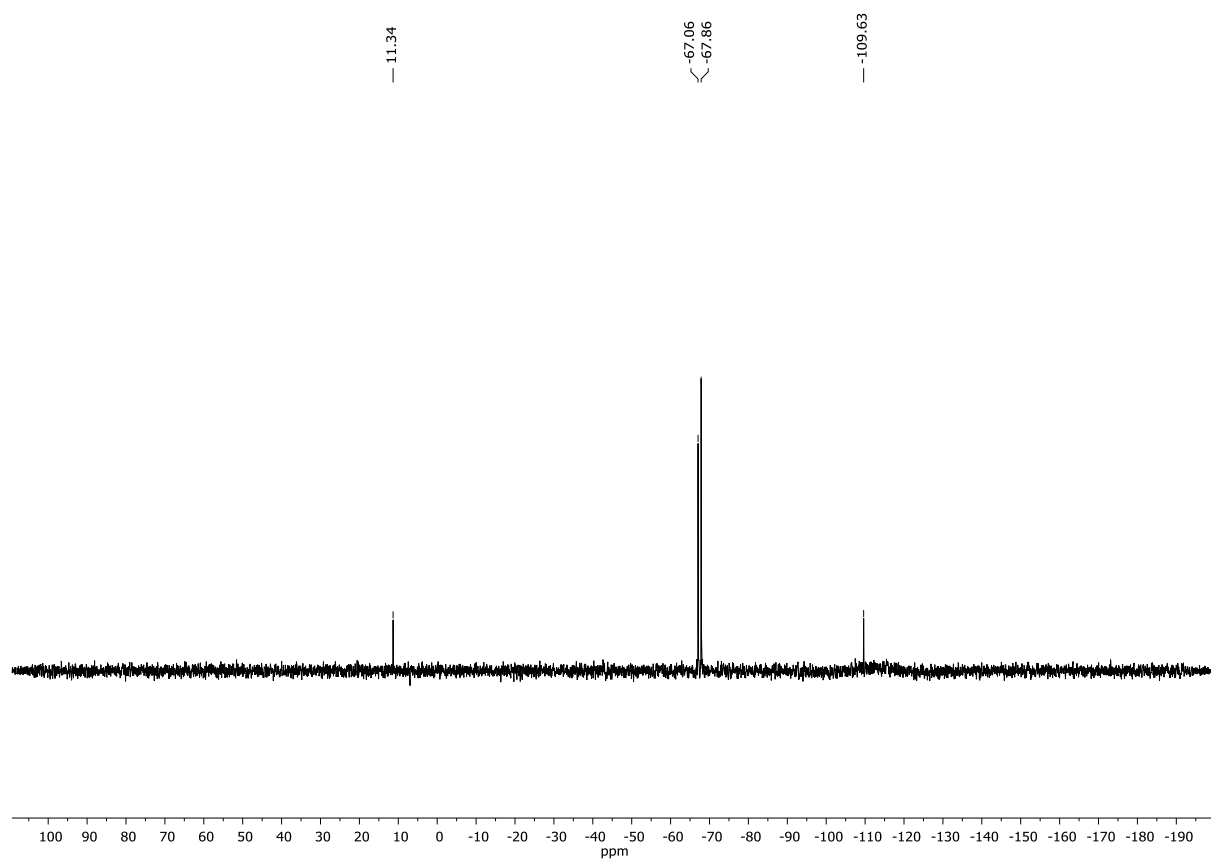


Figure S29 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1iBu-b-2OH**.

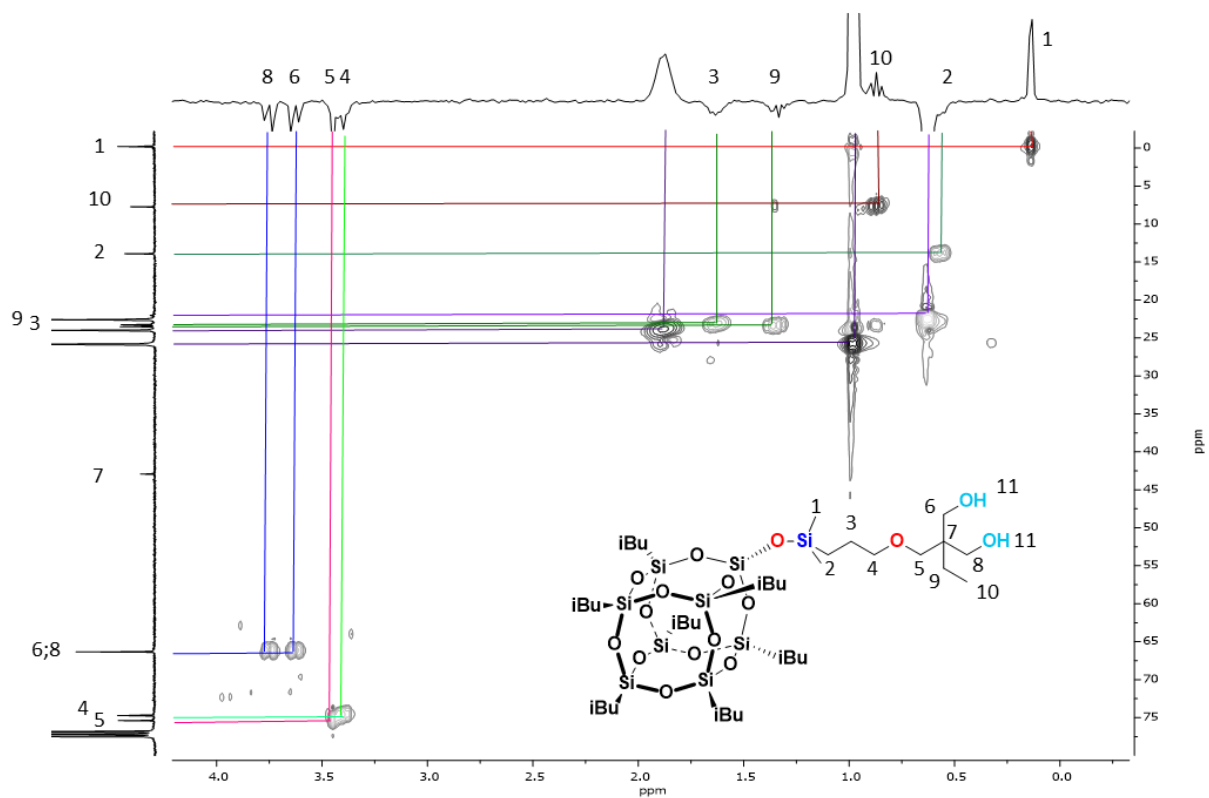


Figure S30 ^1H — ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-b-2OH**.

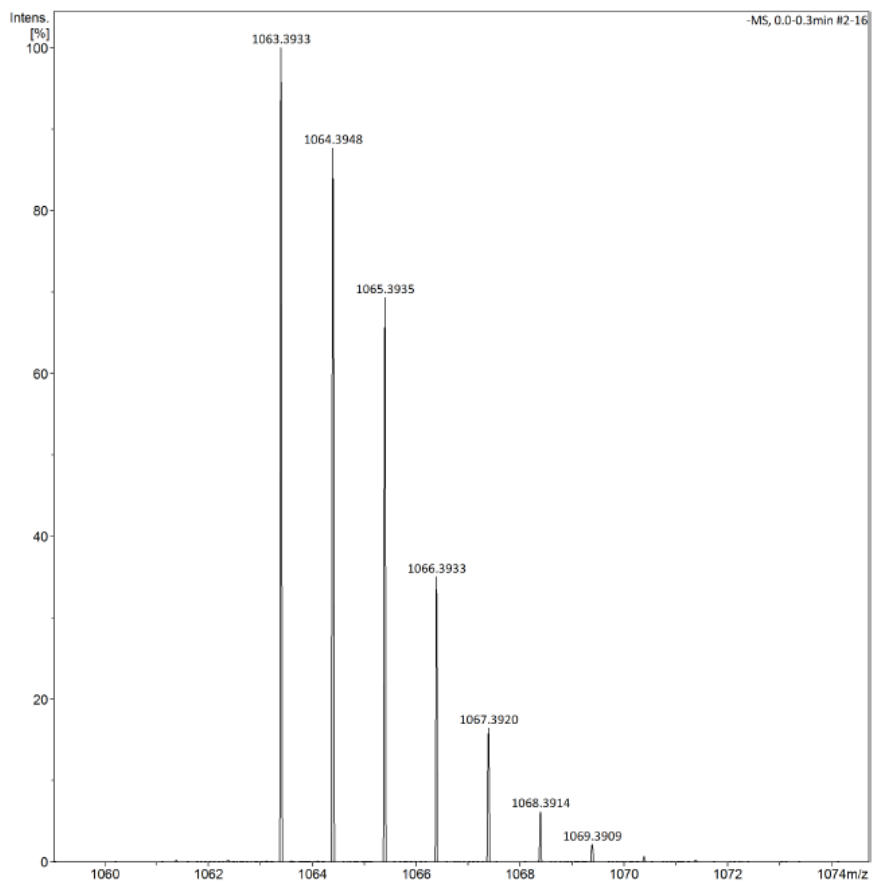
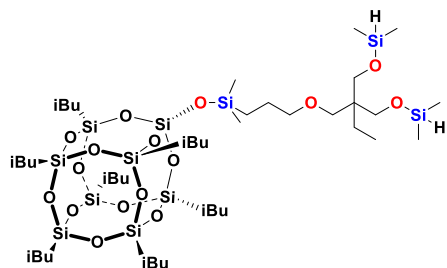


Figure S31 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-1iBu-b-2OH**.

G1.5-1iBu-b-2SiH



White solid. Isolated Yield 82%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.11 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 12H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 0.53-0.57 (m, 2H, $-\text{SiCH}_2$), 0.59-0.62 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$ (iBu)), 0.83 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 3H, CH_3-CH_2-), 0.95 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 42H, CH_3- (iBu)), 1.30-1.36 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.59-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.82-1.90 (m, 7H, $-\text{CH}-$ (iBu)), 3.18 (s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 3.31 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.45 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{SiH}$), 4.57-4.60 (m, 2H, $-\text{SiH}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -1.46 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), -0.22 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.69 (CH_3-CH_2), 13.94 ($-\text{SiCH}_2$), 21.96 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 22.53-22.64 ($-\text{CH}_2-$, (iBu)), 23.27 ($-\text{CH}_2-$), 23.98-24.01 ($-\text{CH}-$, (iBu)), 25.85 (CH_3- , (iBu)), 44.33 ($-\text{C}-$), 63.84 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiH}$), 70.11 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 74.29 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.60 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.46 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiH}$), -67.07, -67.88 ($-\text{Si}(\text{CH}_2)$, (iBu)), -109.67 (SiO_4).

IR (ATR, cm^{-1}): 2953.84, 2930.18, 2906.47, 2869.12 (C-H), 2113.89 (Si-H), 1464.81 (C-H), 1252.19 (Si-C), 1168.36, 1079.53 (Si-O-Si), 904.86 (Si-H).

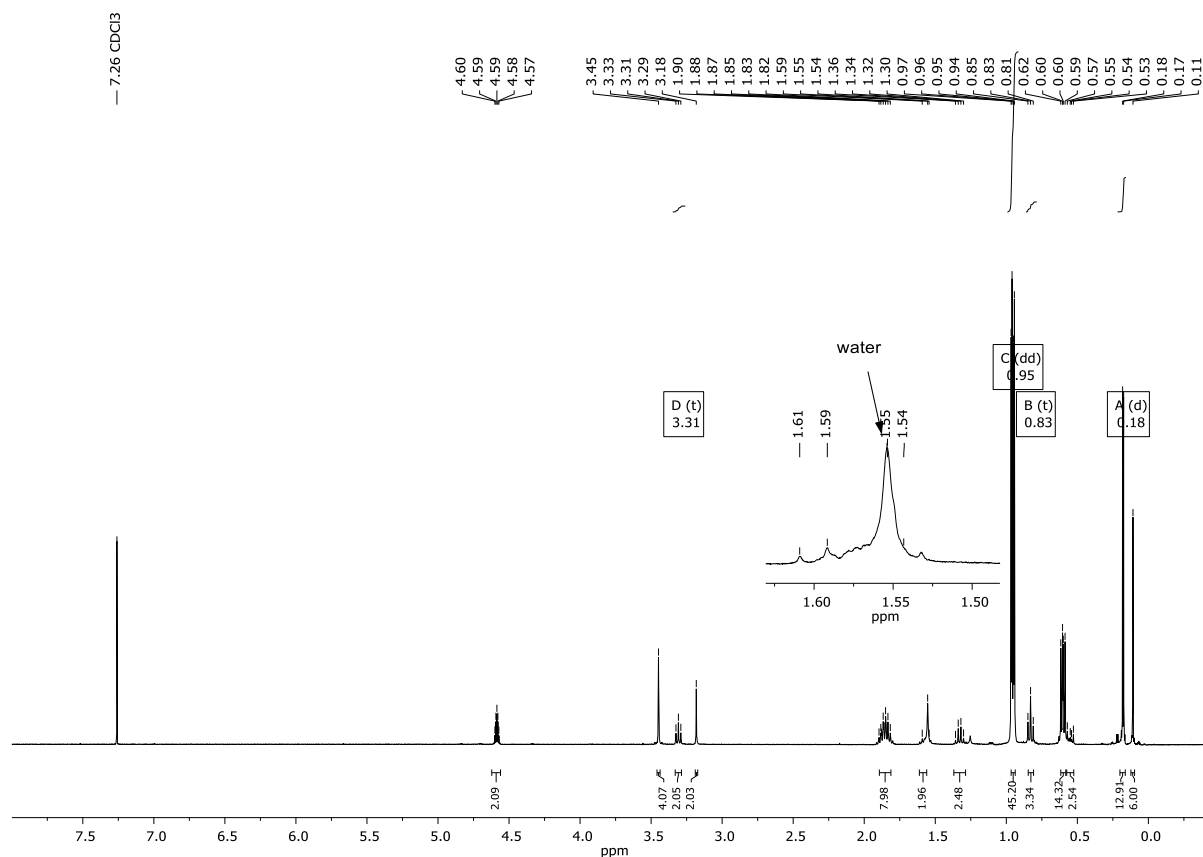


Figure S32 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-b-2SiH**.

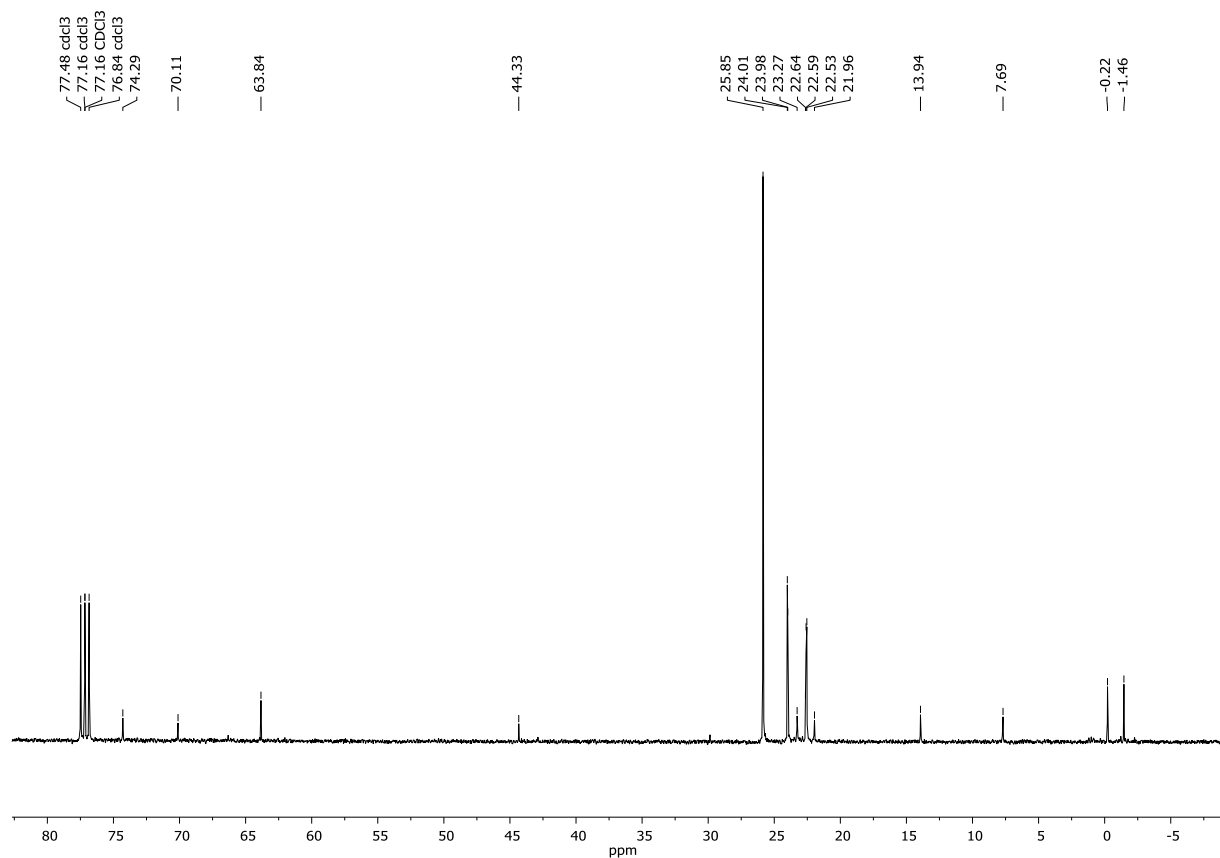


Figure S33 ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) spectrum of **G1-1iBu-b-2SiH**.

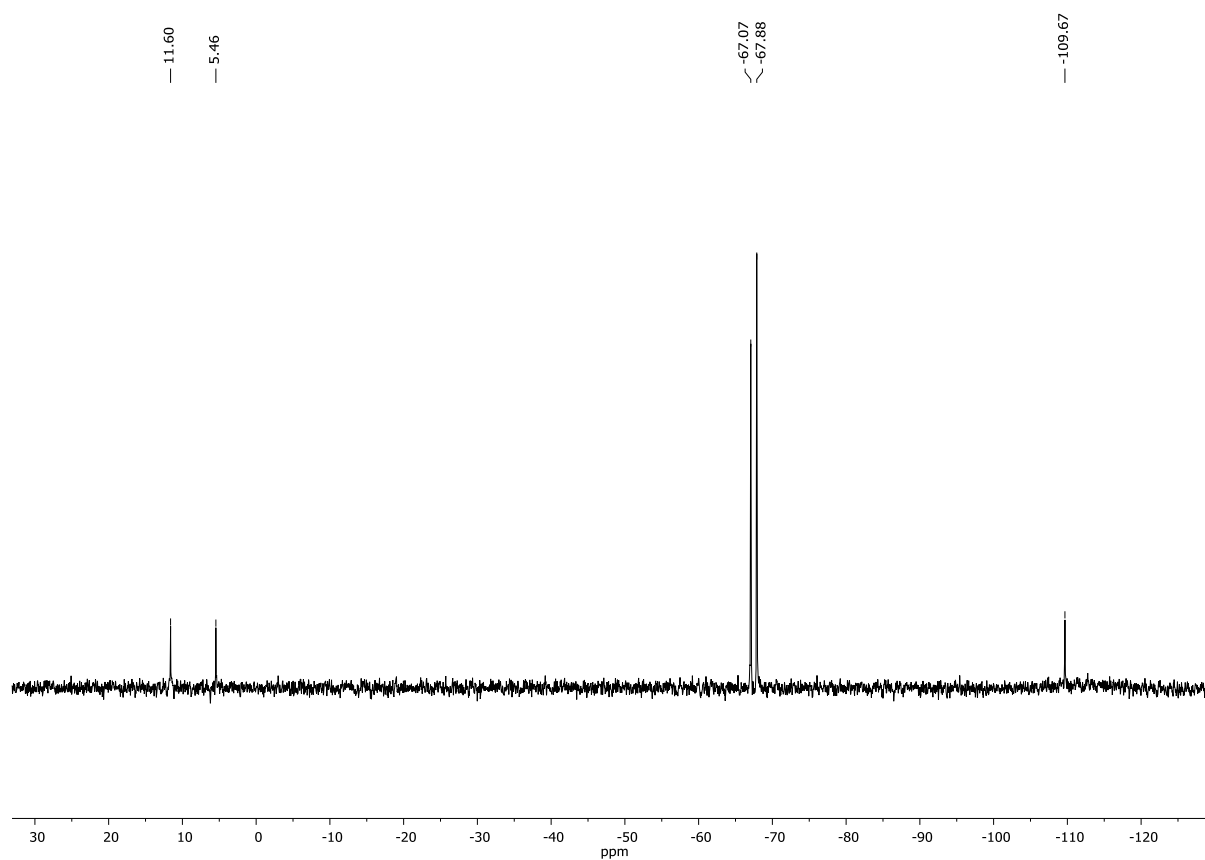


Figure S34 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, $CDCl_3$) spectrum of **G1-1iBu-b-2SiH**.

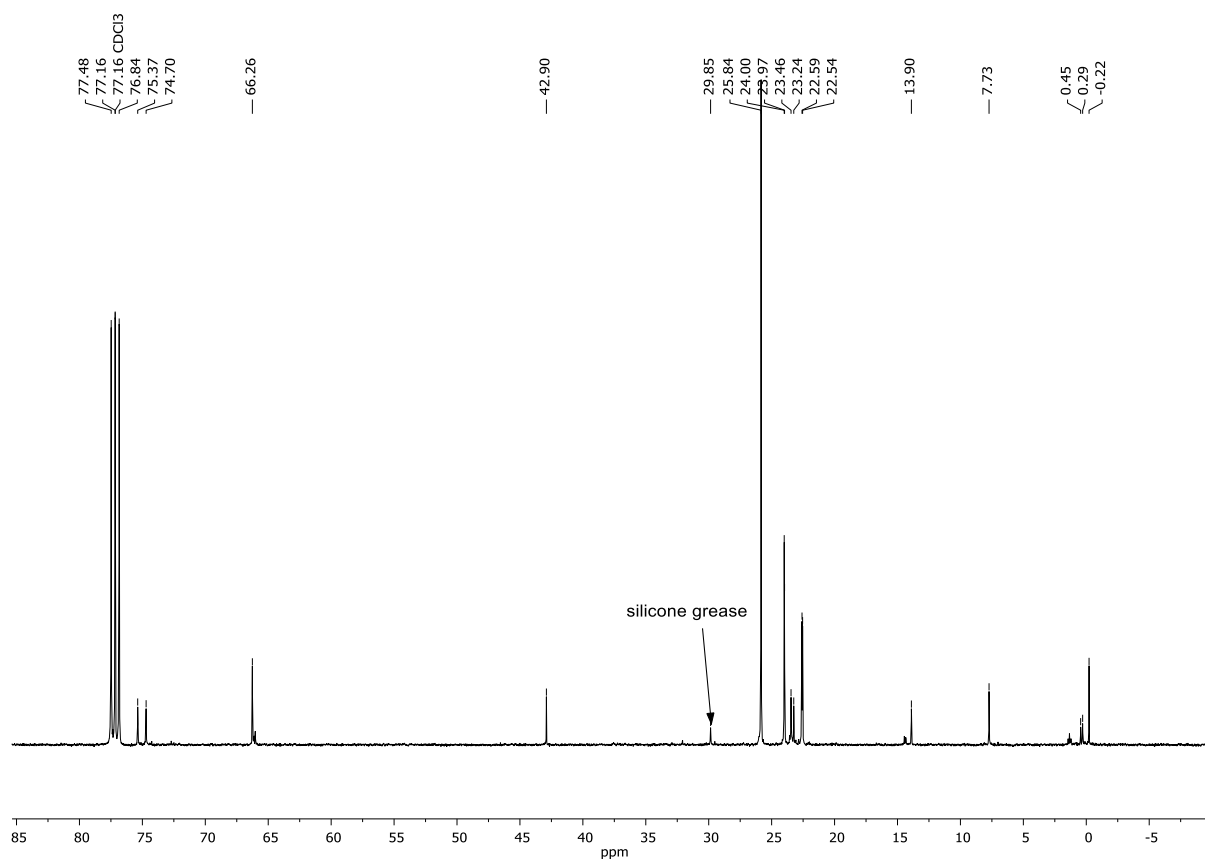


Figure S36 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-b-2b-4OH**.

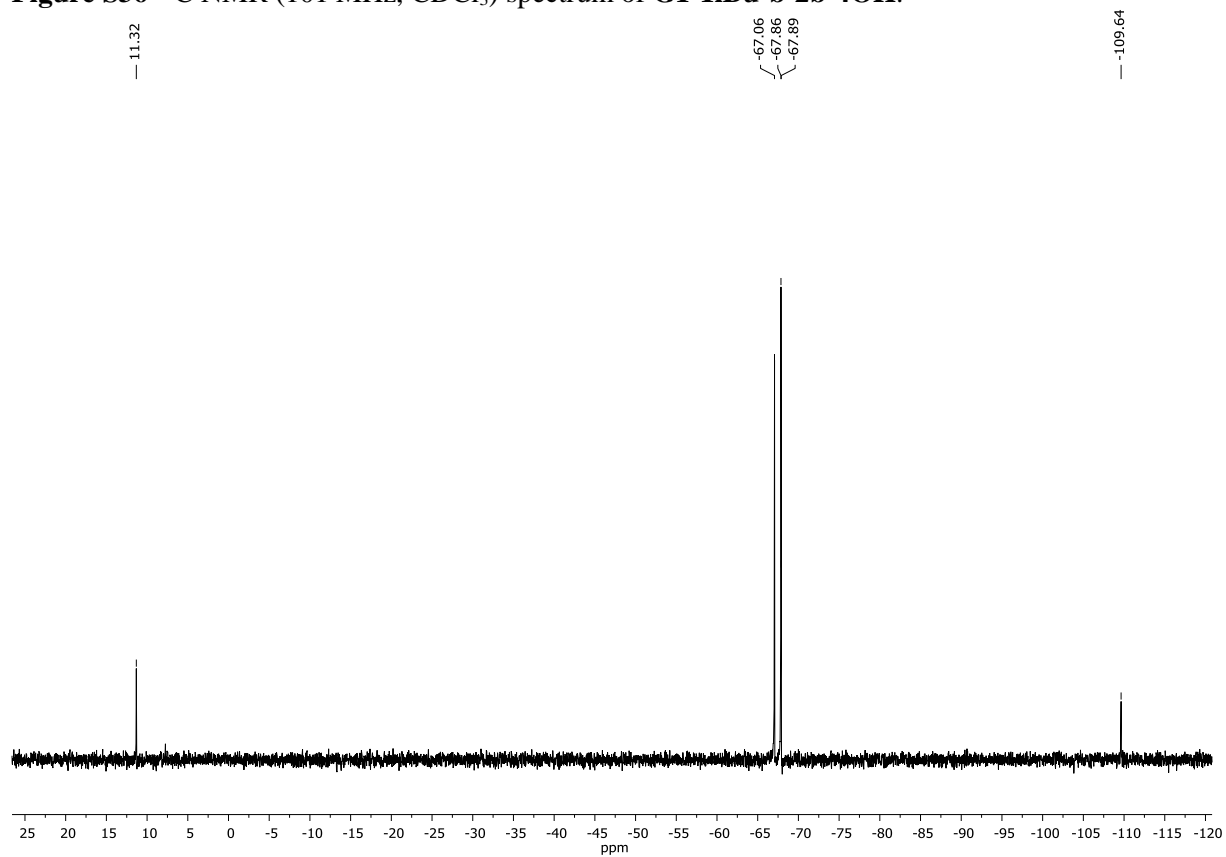


Figure S37 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1iBu-b-2b-4OH**.

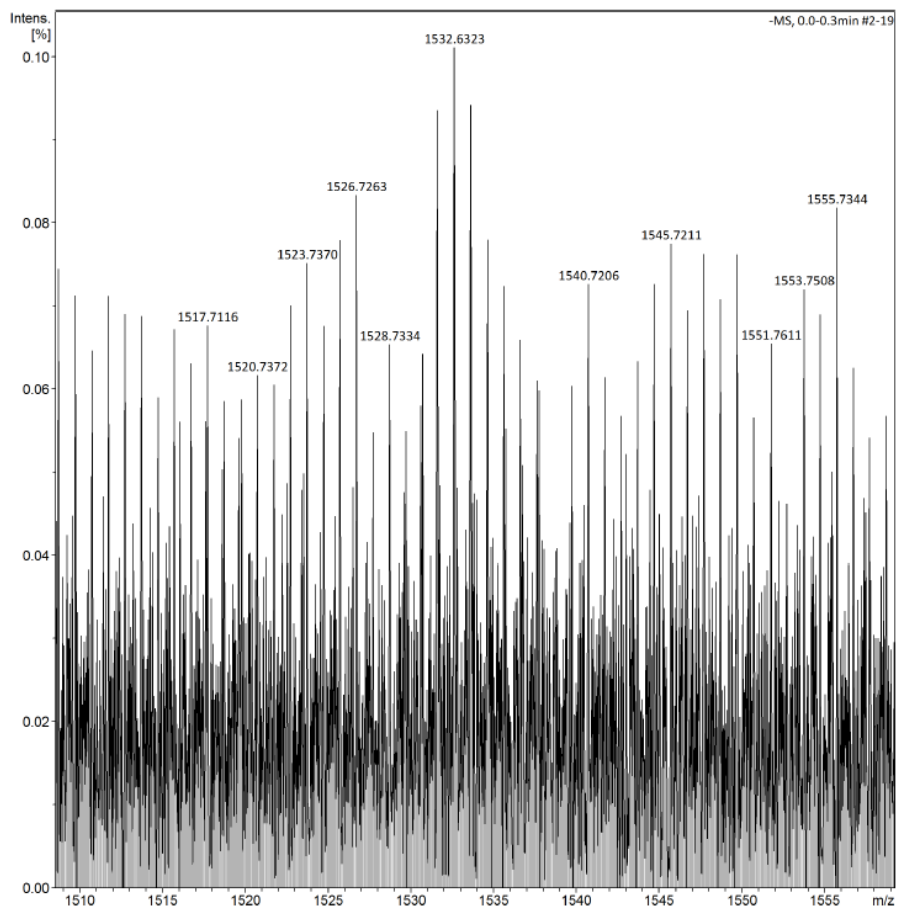
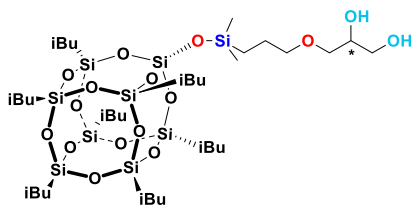


Figure S38 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-1iBu-b-2b-4OH**.

G1-1iBu-c-2OH



White solid. Isolated Yield 96%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.12 (s, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.53-0.56 (m, 2H, -SiCH₂), 0.59-0.62 (m, 14H, -CH₂- (iBu)), 0.94-0.97 (m, 42H, -CH₃ (iBu)), 1.66-1.68 (m, 2H, -CH₂-), 1.81-1.91 (m, 7H, -CH- (iBu)), 2.12-2.16 (m, 1H, -OH), 2.58-2.59 (d, 1H, -OH), 3.41-3.46 (m, 2H, -CH₂-O-), 3.50-3.57 (m, 2H, -O-CH₂-CH), 3.63-3.76 (m, 2H, -CH₂-OH), 3.82-3.90 (m, 1H, -CH-OH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.23 (-Si(CH₃)₂), 13.88 (-SiCH₂), 22.55-22.64 (-CH₂-, (iBu)), 23.29 (-CH₂-), 24.01 (-CH-, (iBu)), 25.84 (-CH₃, (iBu)), 64.41 (-CH₂-OH), 70.59 (CH-OH), 72.58 (-CH₂-O-), 74.52 (-O-CH₂-CH).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.32 (-Si(CH₃)₂), -67.07, -67.86, (-Si(CH₂), (iBu)), -109.64 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3402.21 (-OH), 2953.77, 2926.59, 2906.96, 2869.04 (C-H), 1464.84 (C-H), 1264.29, 1228.42 (Si-C), 1168.38, 1084.64 (Si-O-Si).

Analytical data are consistent with the literature⁴ though the assignments of resonance lines in ¹³C NMR are different than the reported one.

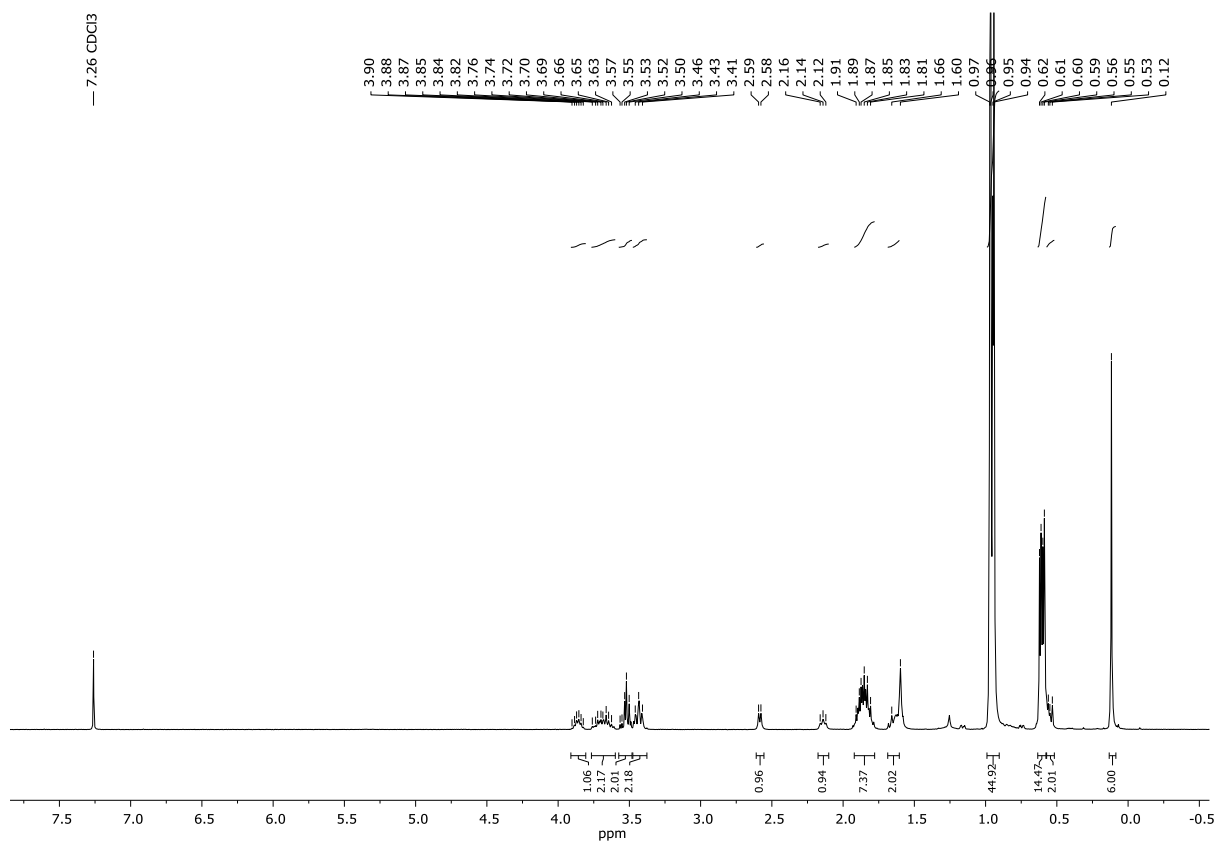


Figure S39 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-1iBu-c-2OH.

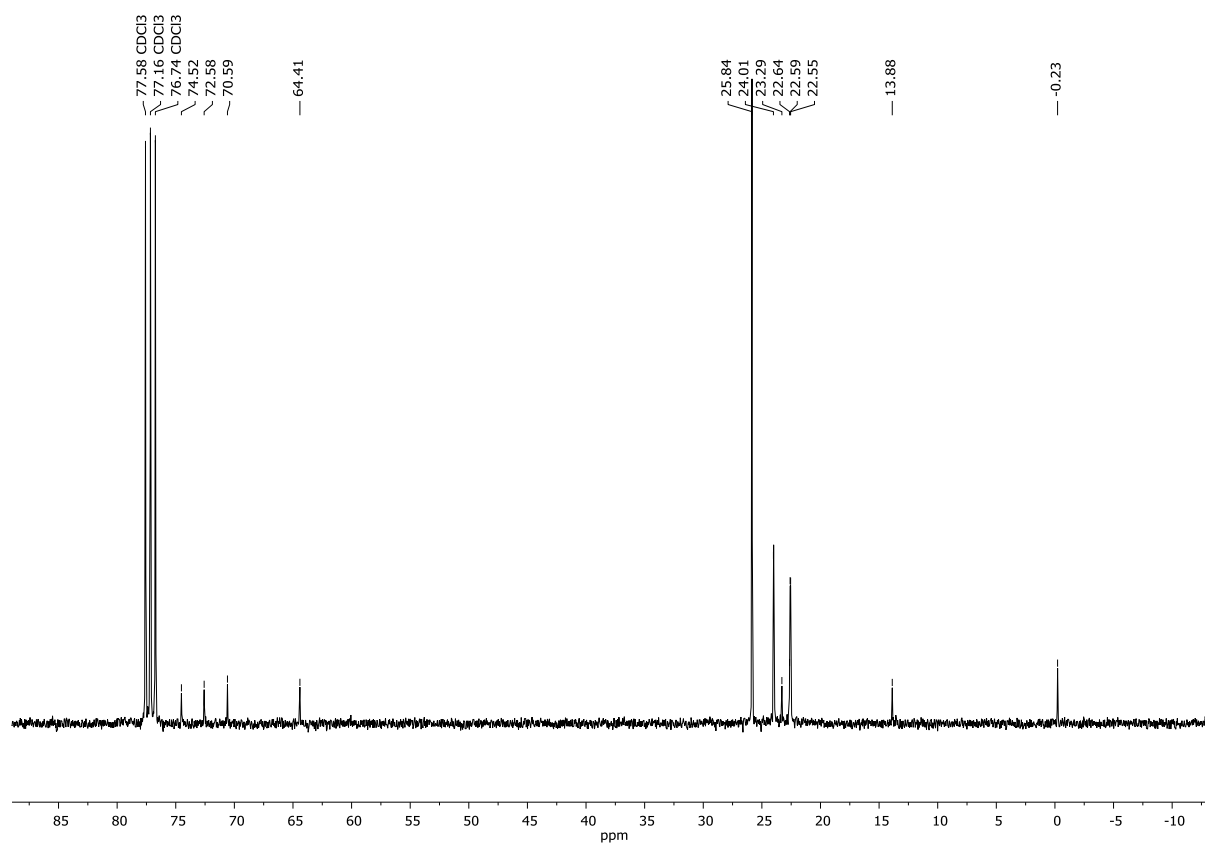


Figure S40 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1iBu-c-2OH**.

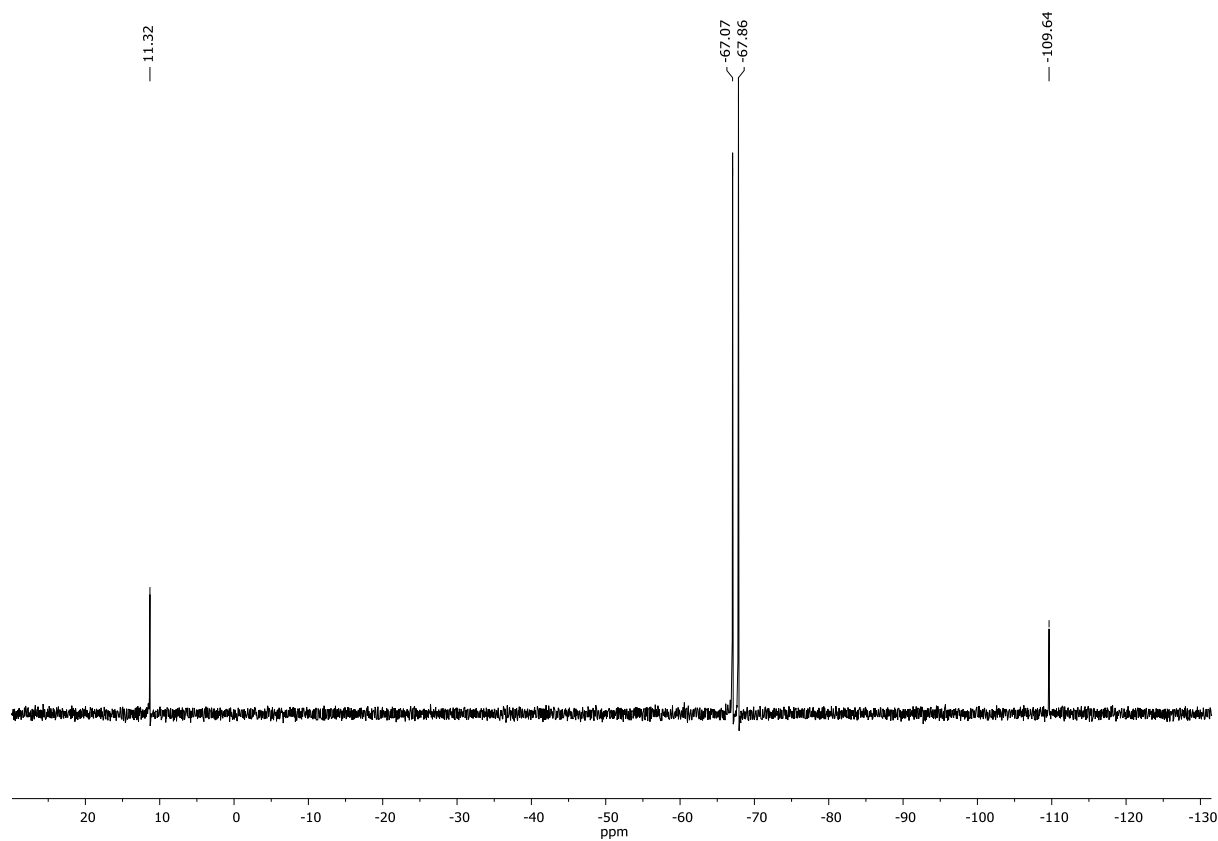
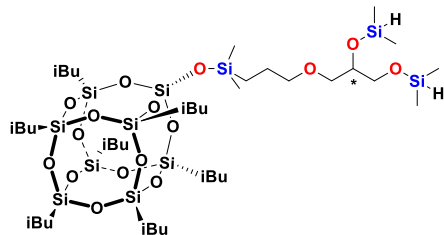


Figure S41 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1iBu-c-2OH**.

G1.5-1iBu-c-2SiH



White solid. Isolated Yield 72%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.10-0.11 (m, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.18 (s, 6H, -Si(CH₃)₂H), 0.21-0.23 (s, 6H, -Si(CH₃)₂H), 0.54-0.62 (m, 2H, -SiCH₂; 14H, -CH₂-, (iBu)), 0.94-0.97 (m, 42H, -CH₃, (iBu)), 1.56-1.66 (m, 2H, -CH₂-), 1.79-1.93 (m, 7H, -CH-, (iBu)), 3.37-3.41 (m, 2H, -CH₂-O-), 3.41-3.51 (m, 1H, -CH-O-Si-), 3.57-3.70 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.85-3.97 (m, 2H, -CH₂-O-Si), 4.62-4.64 (m, 1H, -SiH), 4.68-4.73 (m, 1H, -SiH).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -1.36- -1.40 (-Si(CH₃)₂H), -0.61- -0.64 (-Si(CH₃)₂H), -0.23 (-Si(CH₃)₂), 0.87 (-Si(CH₃)₂H), 13.99 (-SiCH₂), 22.57-22.67 (-CH₂-, iBu), 23.35-23.37 (-CH₂-), 24.00-24.03 (-CH-, iBu), 25.86 (CH₃-, iBu), 66.01 (-CH₂-O-SiH), 72.17 (-CH-O-SiH), 73.93 (-CH₂-O), 74.38 (-O-CH₂).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.46-11.48 (-Si(CH₃)₂), 6.66 (-CH-O-Si-H), 5.19 (-CH₂-O-Si-H), -67.08, -67.88, -67.90 (-Si(CH₂), (iBu)), -109.68 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 2953.59, 2926.54, 2905.93, 2869.02 (C-H), 2123.14 (Si-H), 1464.88 (C-H), 1255.55 (Si-C), 1168.33, 1081.16 (Si-O-Si), 905.76 (Si-H).

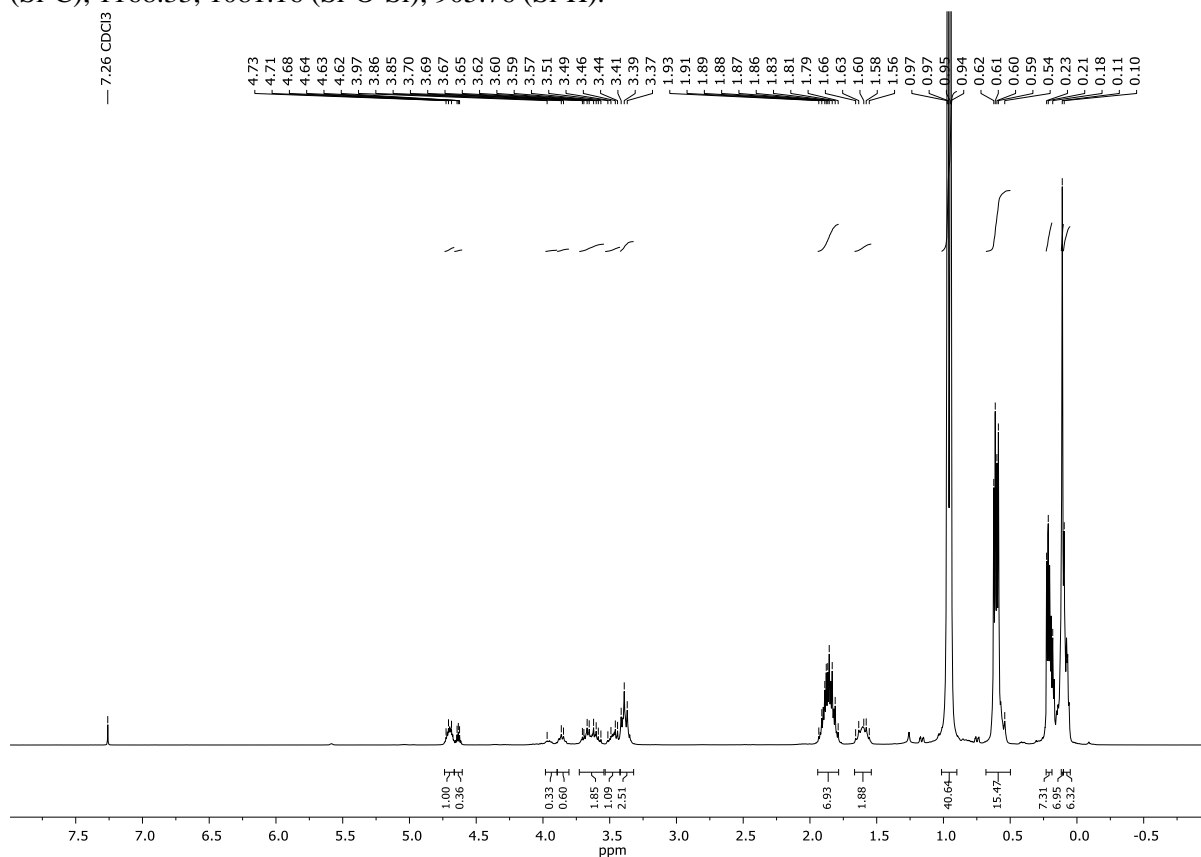


Figure S42 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1.5-1iBu-c-2SiH.

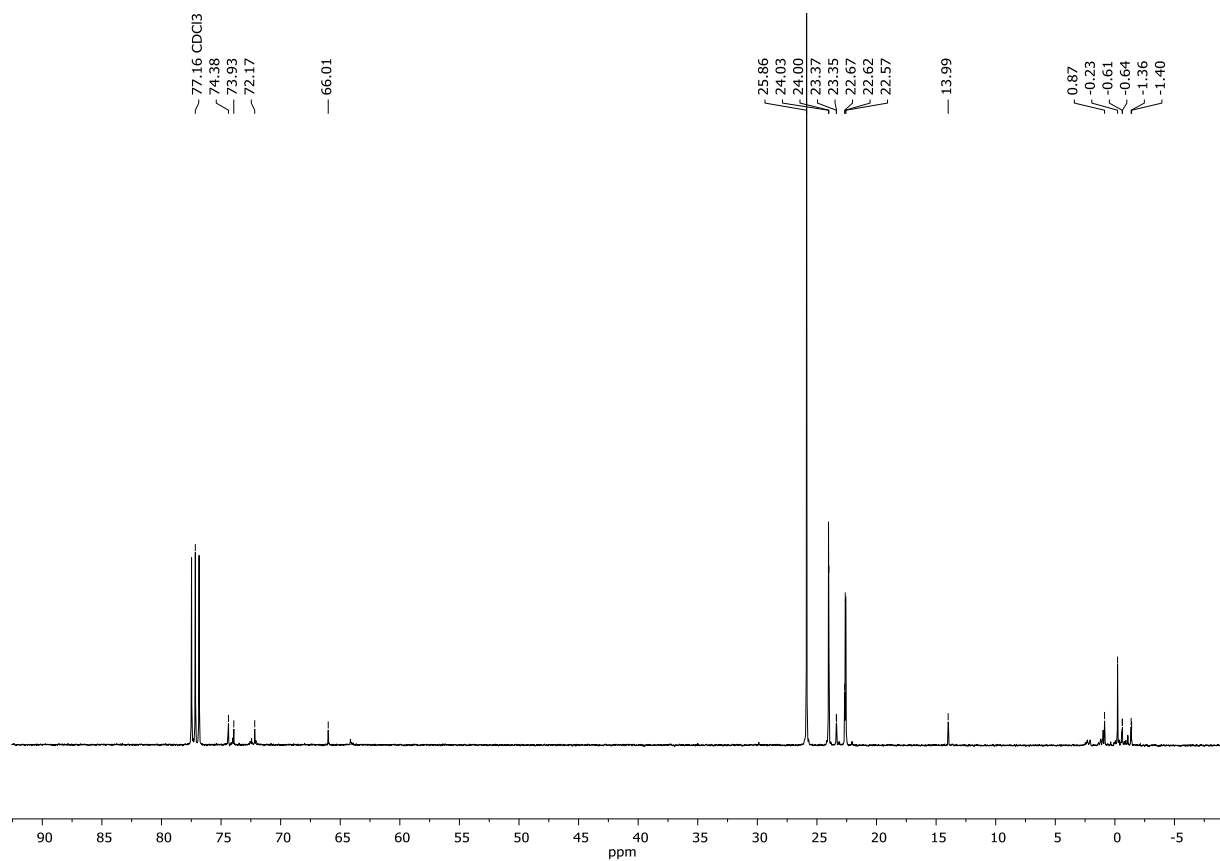


Figure S43 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1.5-1iBu-c-2SiH**.

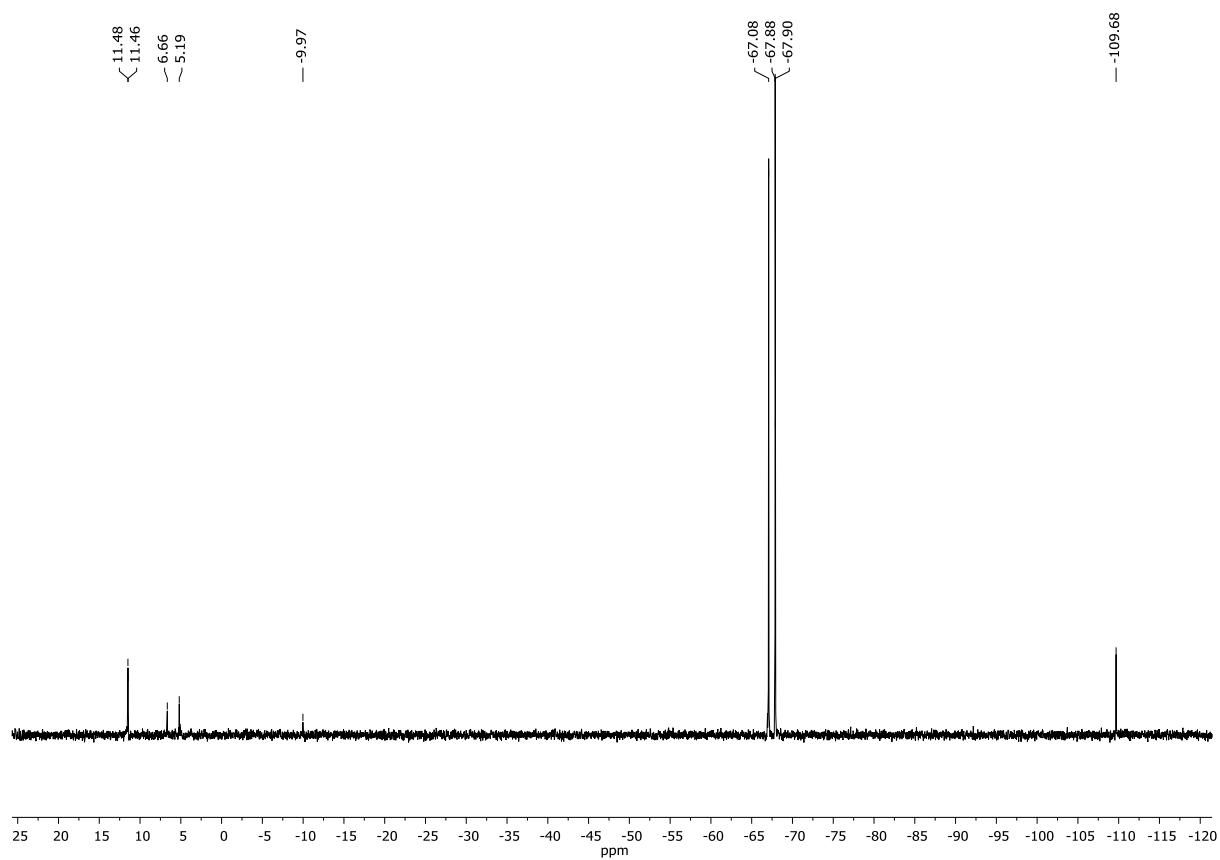
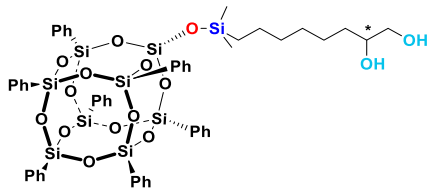


Figure S44 ²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1.5-1iBu-c-2SiH**.

G1-1Ph-a-2OH



White solid. Isolated Yield 43%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.08 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.51-0.56 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2$), 1.18-1.32 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.86 (s, 2H, $-\text{OH}$), 3.36 (dd, $J_{\text{H-H}} = 11.2, 8.1$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.61 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 1H, $-\text{CH-OH}$), 7.32-7.49 (m, 20H, Ph), 7.72-7.78 (m, 15H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -0.14 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 17.86 ($-\text{SiCH}_2$), 23.04 ($-\text{CH}_2-$), 25.54 ($-\text{CH}_2-$), 29.40 ($-\text{CH}_2-$), 33.30 ($-\text{CH}_2-$), 66.95 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), 72.38 ($-\text{CH-OH}$), 127.96-128.05 (Ph), 130.30-130.33 (Ph), 130.92 (Ph), 134.32-134.34 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 13.07 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -78.18, -78.32, -78.38 ($-\text{Si-Ph}$), -108.99 (SiO_4).

IR (ATR, cm^{-1}): 3383.60 ($-\text{OH}$), 3072.75, 3050.67, 3028.28 (C-H phenyl), 2923.33, 2853.99 (C-H), 1594.02, 1430.45 (C=C phenyl), 1254.00 (Si-C), 1132.41, 1090.17, 1028.64 (Si-O-Si).

ESI-TOF-MS: Calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{57}\text{O}_{15}\text{Si}_9$: m/z 1173.1626 [$\text{M} - \text{H}$] $^-$. Found: 1173.1631.

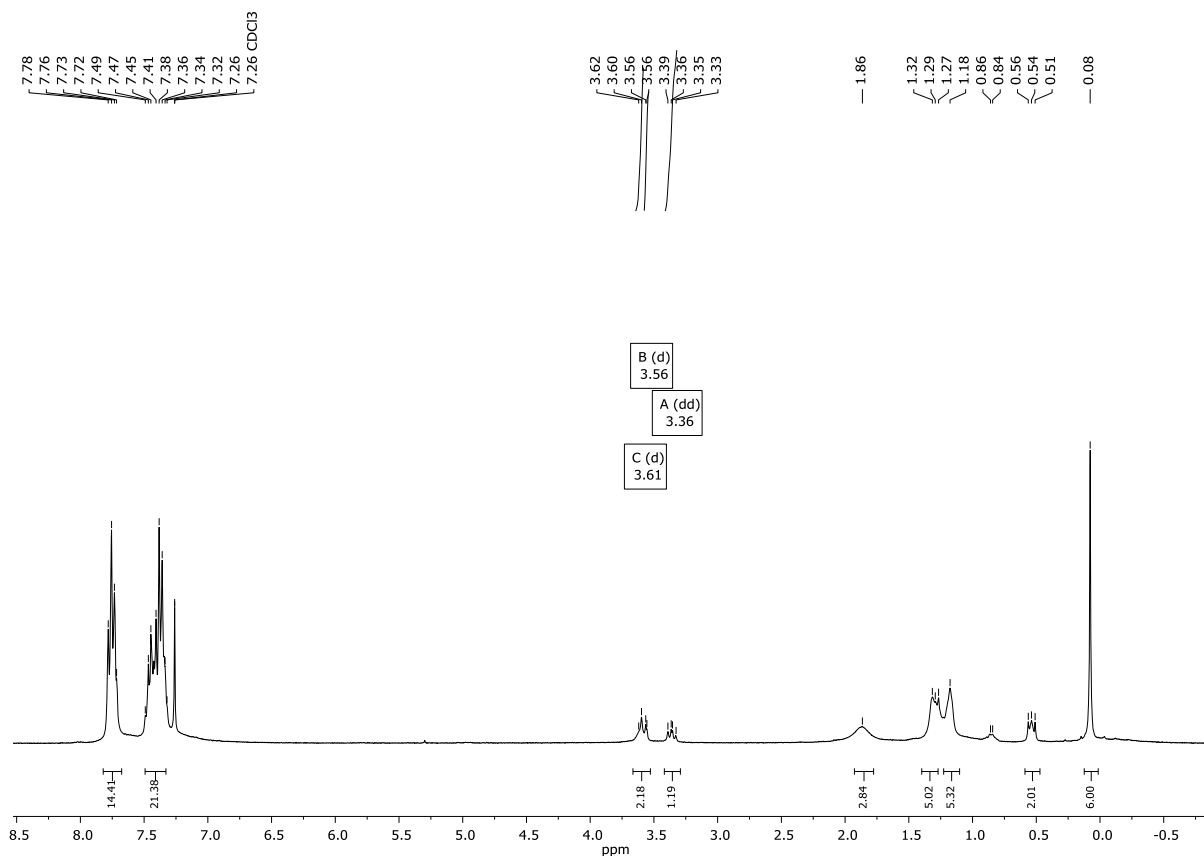


Figure S45 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1Ph-a-2OH**.

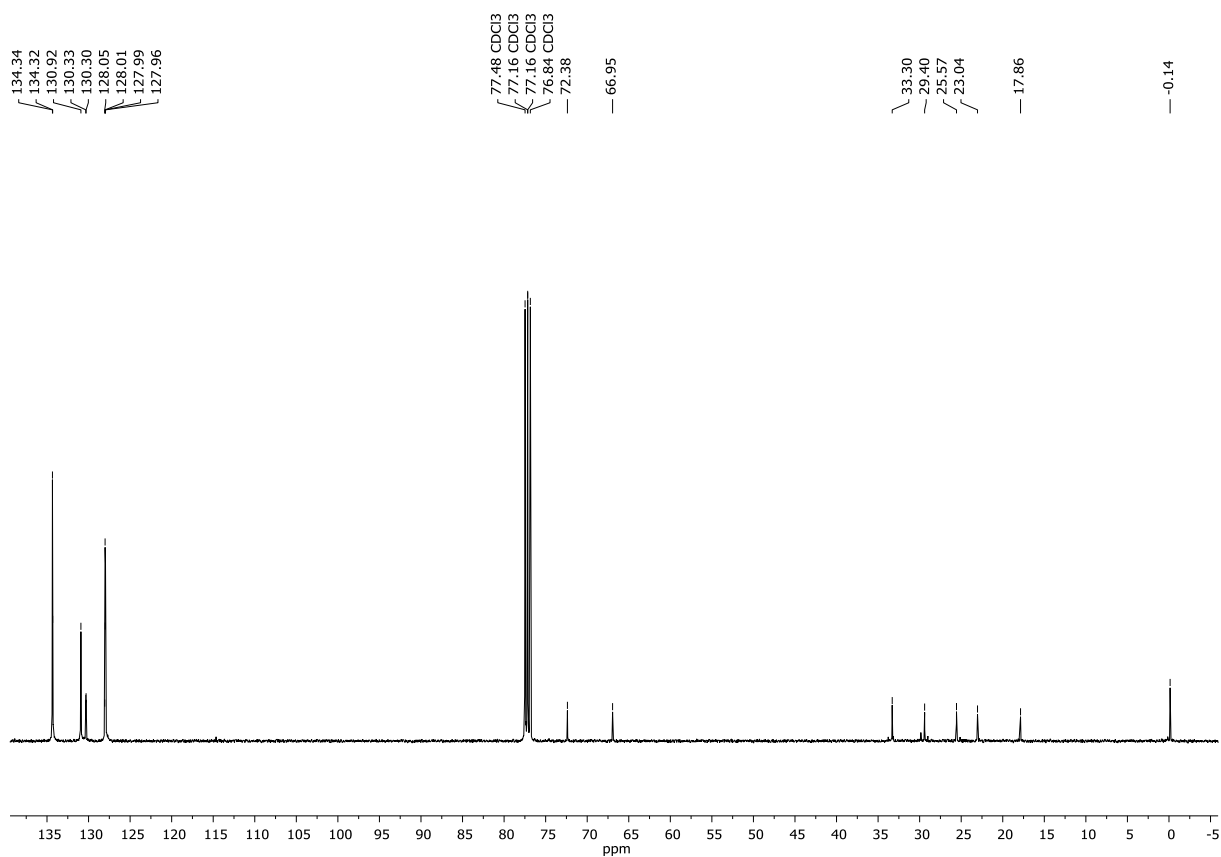


Figure S46 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1Ph-a-2OH**.

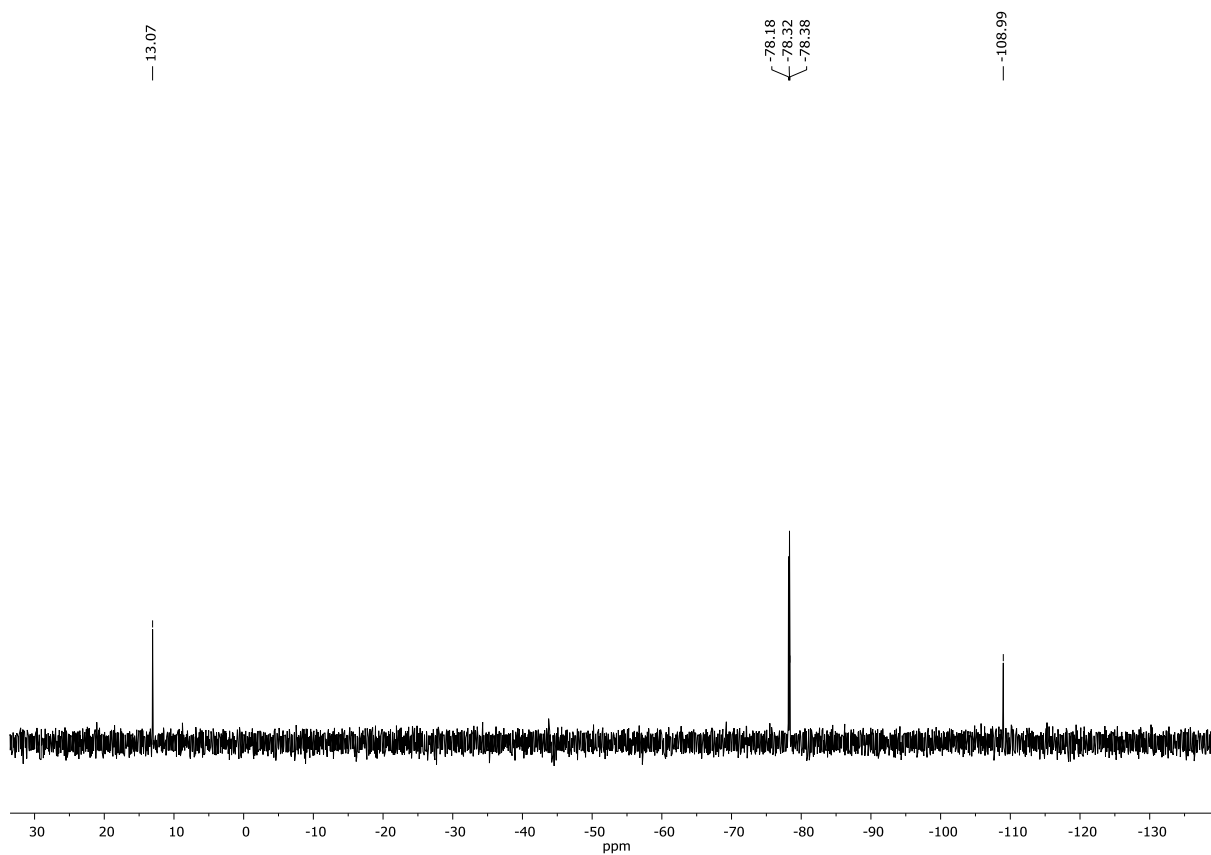


Figure S47 ²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1Ph-a-2OH**.

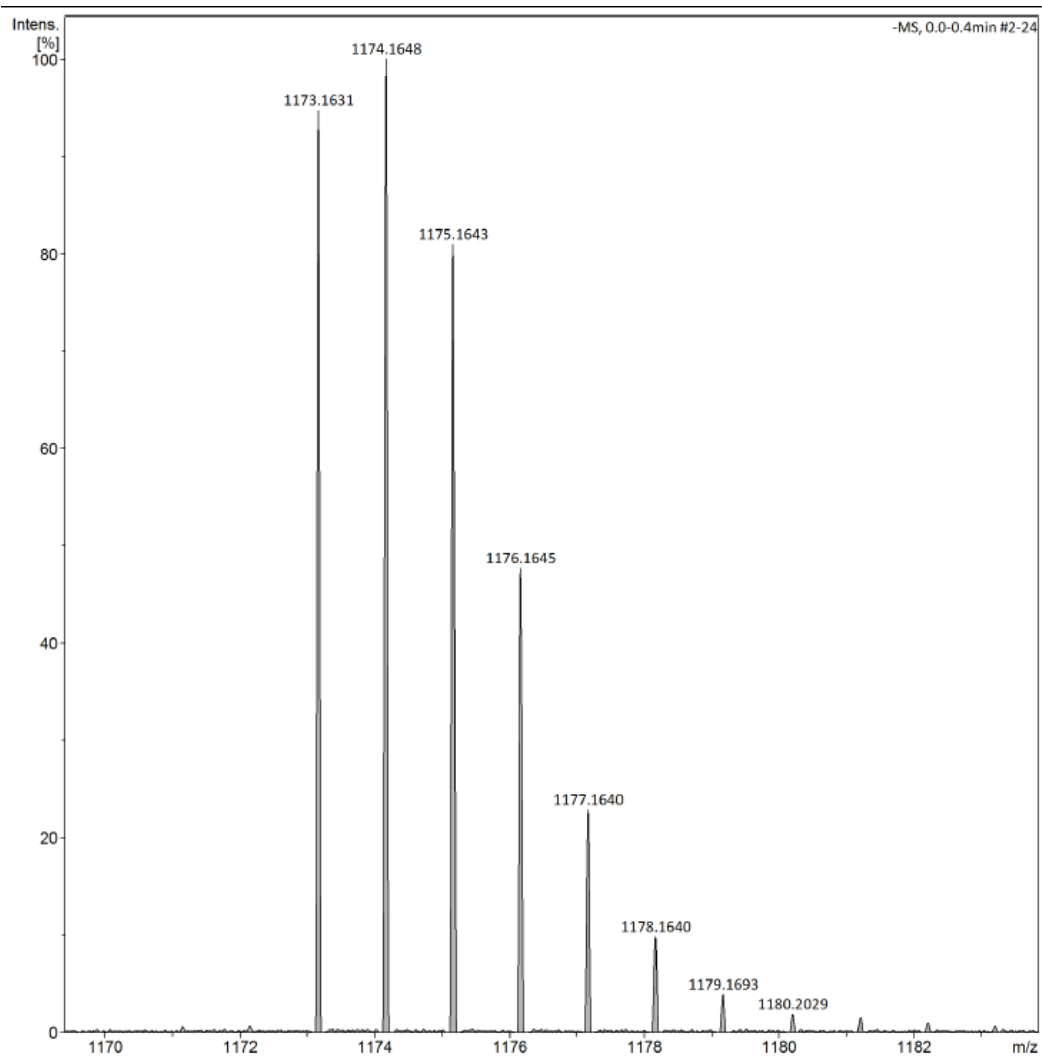
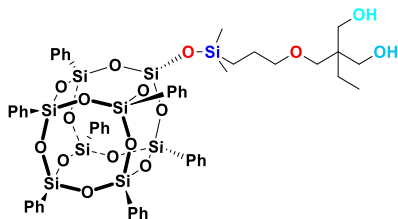


Figure S48 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-1Ph-a-2OH**.

G1-1Ph-b-2OH



White solid. Isolated Yield 47%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.10 (s, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.49-0.55 (m, 2H, -SiCH₂), 0.79 (t, J_{H-H} = 7.6 Hz, 3H, -CH₃), 1.26 (q, J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 1.49-1.55 (m, 2H, -CH₂-), 2.13 (s, 2H, -OH), 3.19 (t, J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, -CH₂-O-), 3.30 (s, 2H, -O-CH₂-C-), 3.54 (d, J_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, -CH₂-OH), 3.65 (d, J_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, -CH₂-OH), 7.32-7.48 (m, 27H, Ph), 7.71-7.79 (m, 15H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.20 (-Si(CH₃)₂), 7.70 (CH₃-CH₂-), 13.83 (-SiCH₂), 23.11 (-CH₂-), 23.40 (-CH₂-CH₃), 42.81 (-C-), 66.24 (-CH₂-OH), 74.33 (-CH₂-O-), 75.16 (-O-CH₂-C-), 127.99-128.02 (Ph), 130.25-130.28 (Ph), 130.92-130.96 (Ph), 134.31-134.34 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 13.14 (-Si(CH₃)₂), -78.15, -78.30, -78.38 (-Si-Ph), -108.93 (SiO₄).

IR (ATR, cm⁻¹): 3465.99 (-OH), 3074.12, 3051.93 (C-H phenyl), 2963.61, 2930.51, 2880.94 (C-H), 1593.91, 1430.44 (C=C phenyl), 1264.22 (Si-C), 1132.54, 1094.26, 1028.73 (Si-O-Si), 997.72 (C-H phenyl).

ESI-TOF-MS: Calcd. for C₅₃H₅₉O₁₆Si₉⁻: m/z 1203.1732 [M - H]⁻. Found: 1203.1729.

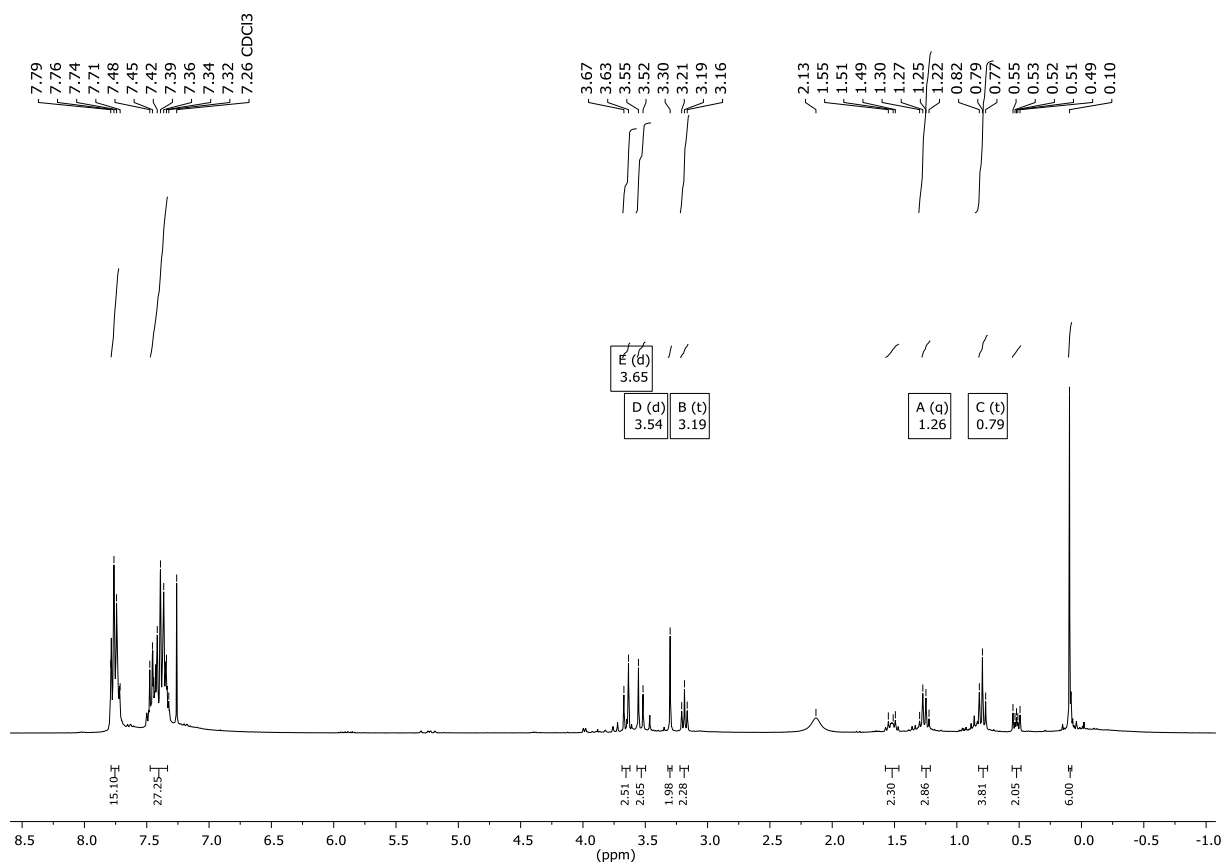


Figure S49 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-1Ph-b-2OH.

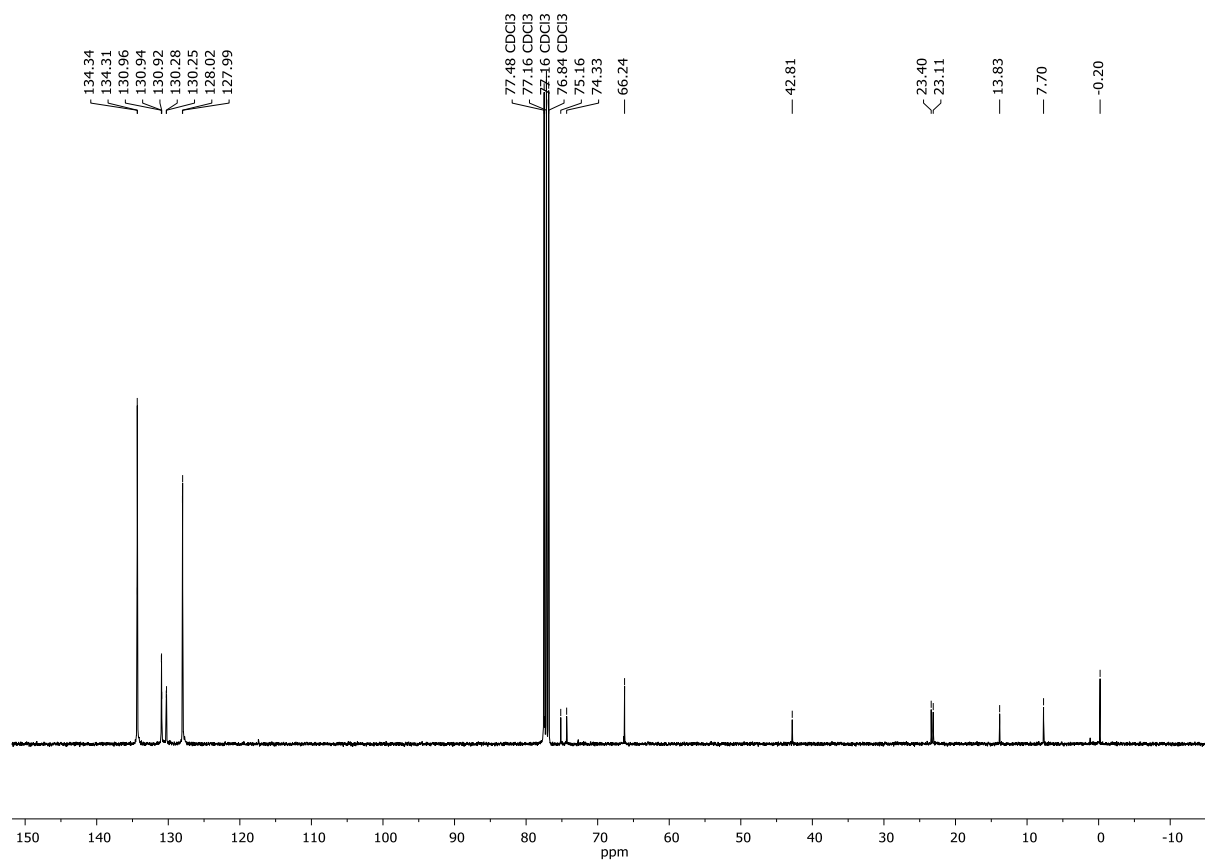


Figure S50 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1Ph-b-2OH**.

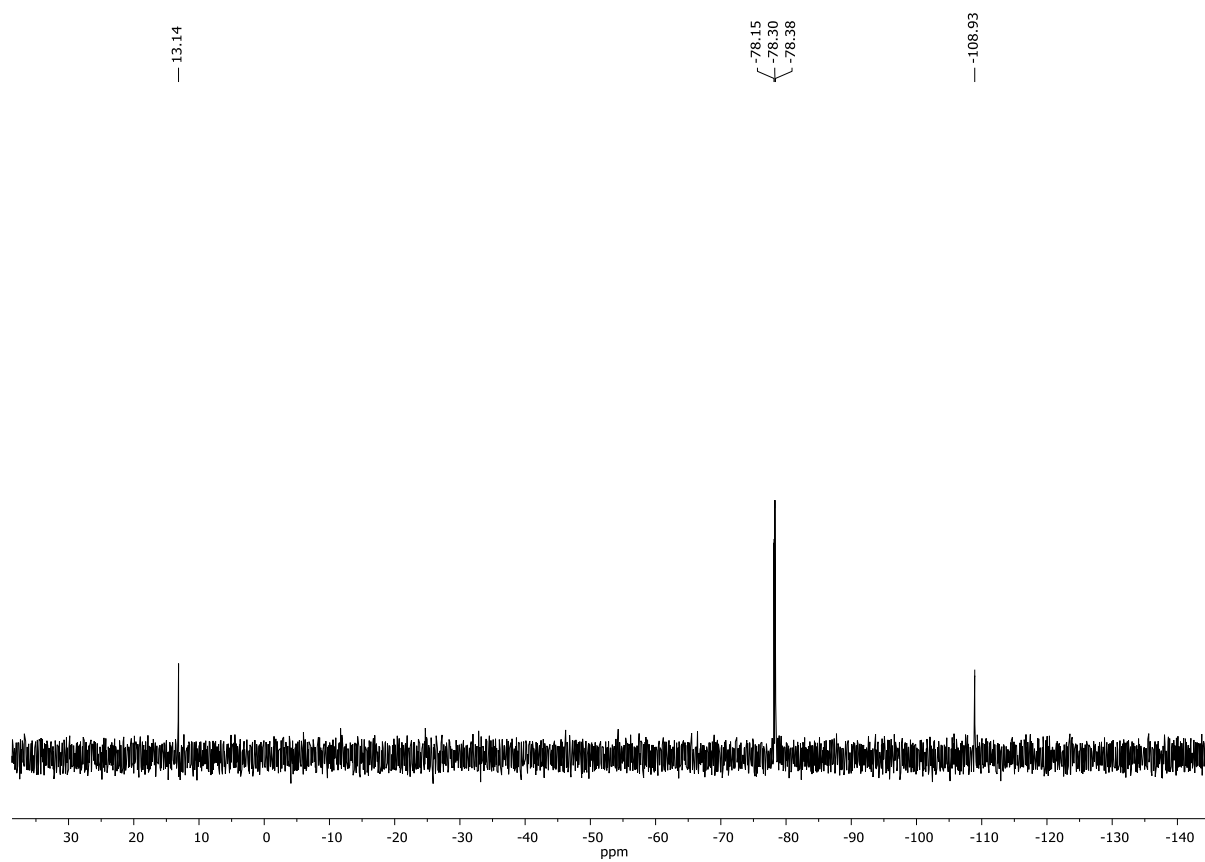


Figure S51 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1Ph-b-2OH**.

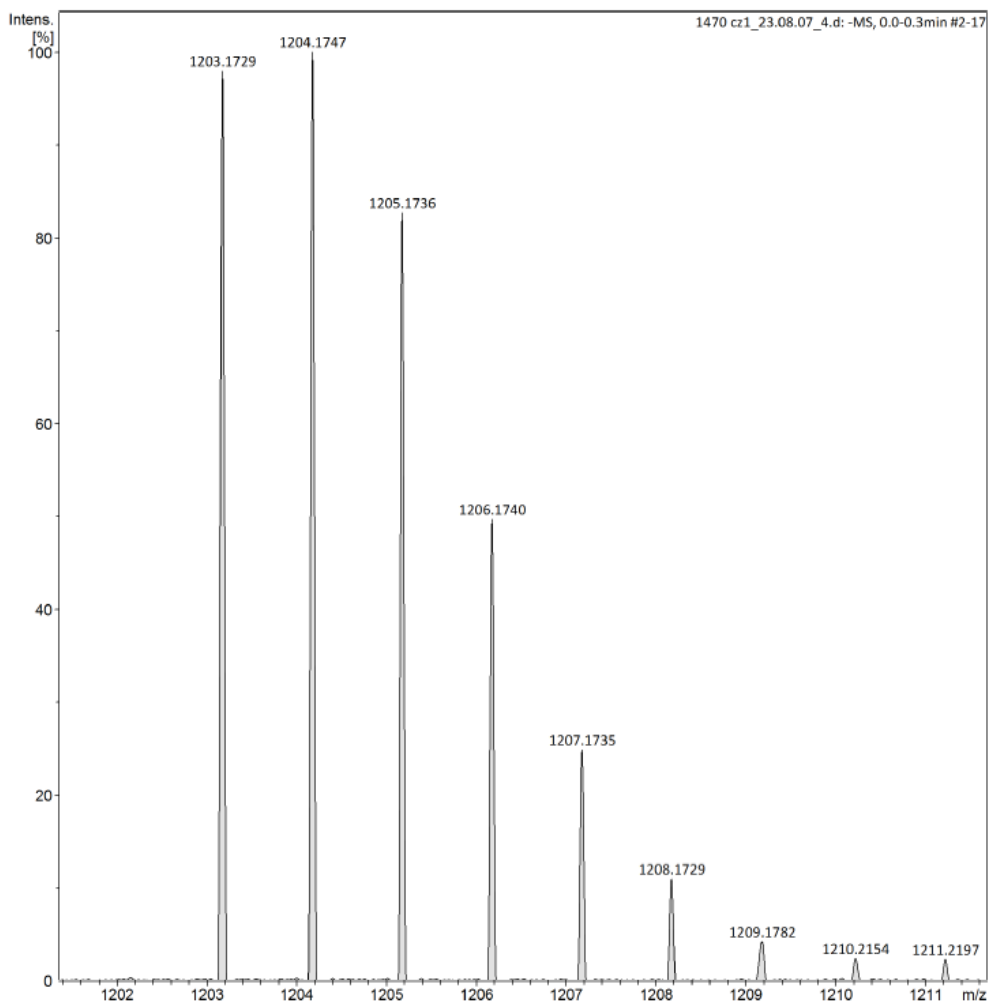
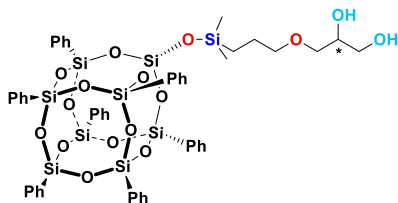


Figure S52 ESI-TOF-MS- spectrum of **G1-1Ph-b-2OH**.

G1-1Ph-c-2OH



White solid. Isolated Yield 36%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.11$ (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.51-0.56 (m, 2H, $-\text{SiCH}_2$), 1.51-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.46 (s, 2H, $-\text{OH}$), 3.25 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O}$), 3.36-3.39 (m, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-CH-}$), 3.60 (dt, $J_{\text{H-H}} = 11.4, 4.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.76 (dt, $J_{\text{H-H}} = 9.5, 4.8$ Hz, 2H, $-\text{CH-OH}$), 7.33-7.51 (m, 22H, Ph), 7.73-7.79 (m, 15H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.21$ ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 13.78 ($-\text{SiCH}_2$), 23.15 ($-\text{CH}_2-$), 64.33 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), 70.50 ($-\text{CH-OH}$), 72.36 ($-\text{CH}_2\text{-O}$), 74.16 ($-\text{O-CH}_2\text{-CH-}$), 127.99-128.04 (Ph), 130.22-130.27 (Ph), 130.92-130.97 (Ph), 134.31-134.34 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 13.13$ ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $-78.13, -78.26, -78.35$ ($-\text{Si-Ph}$), -108.91 (SiO_4).

IR (ATR, cm^{-1}): 3455.09 ($-\text{OH}$), 3074.40, 3053.03 (C-H phenyl), 2985.33, 2955.79, 2876.66 (C-H), 1593.91, 1430.53 (C=C phenyl), 1264.07 (Si-C), 1133.21, 1106.38, 1029.13 (Si-O-Si).

ESI-TOF-MS: Calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{O}_{16}\text{Si}_9$: m/z 1161.1262 $[\text{M} - \text{H}]^-$. Found: 1161.1269.

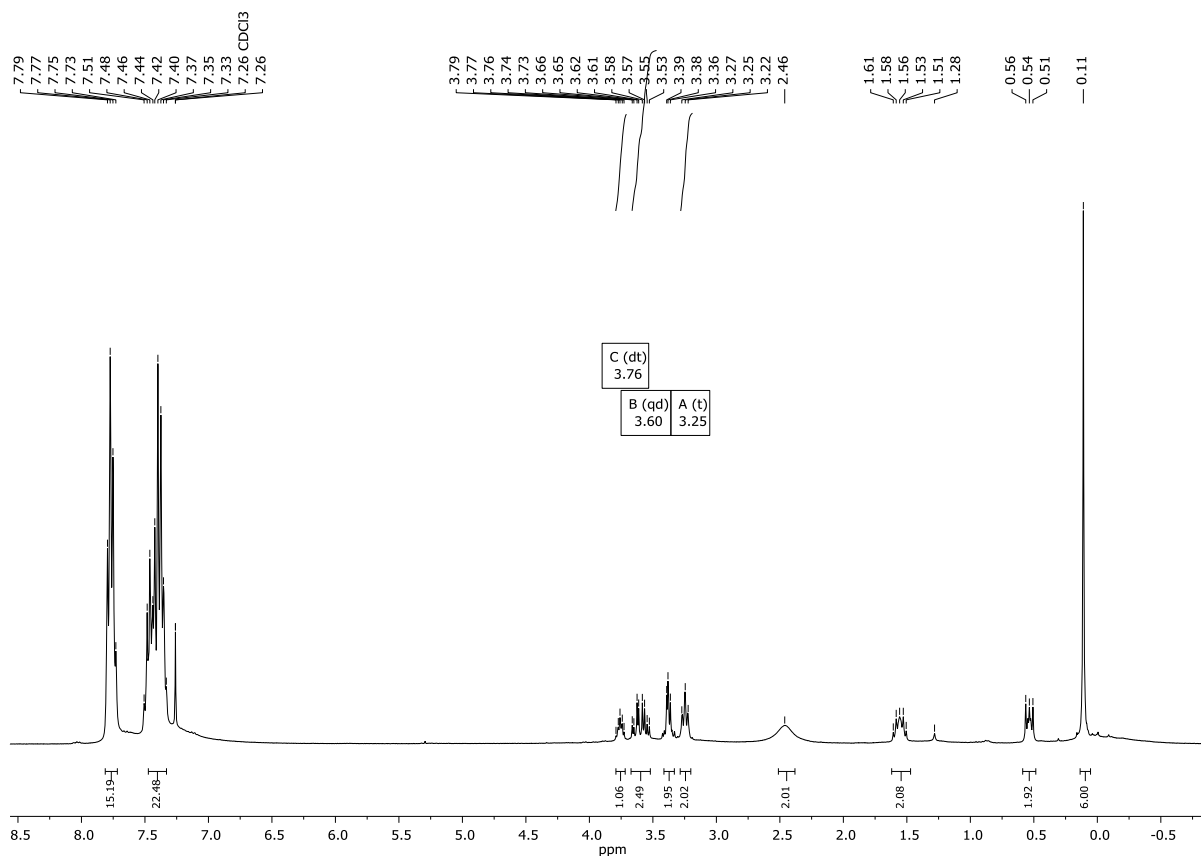


Figure S53 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-1Ph-c-2OH**.

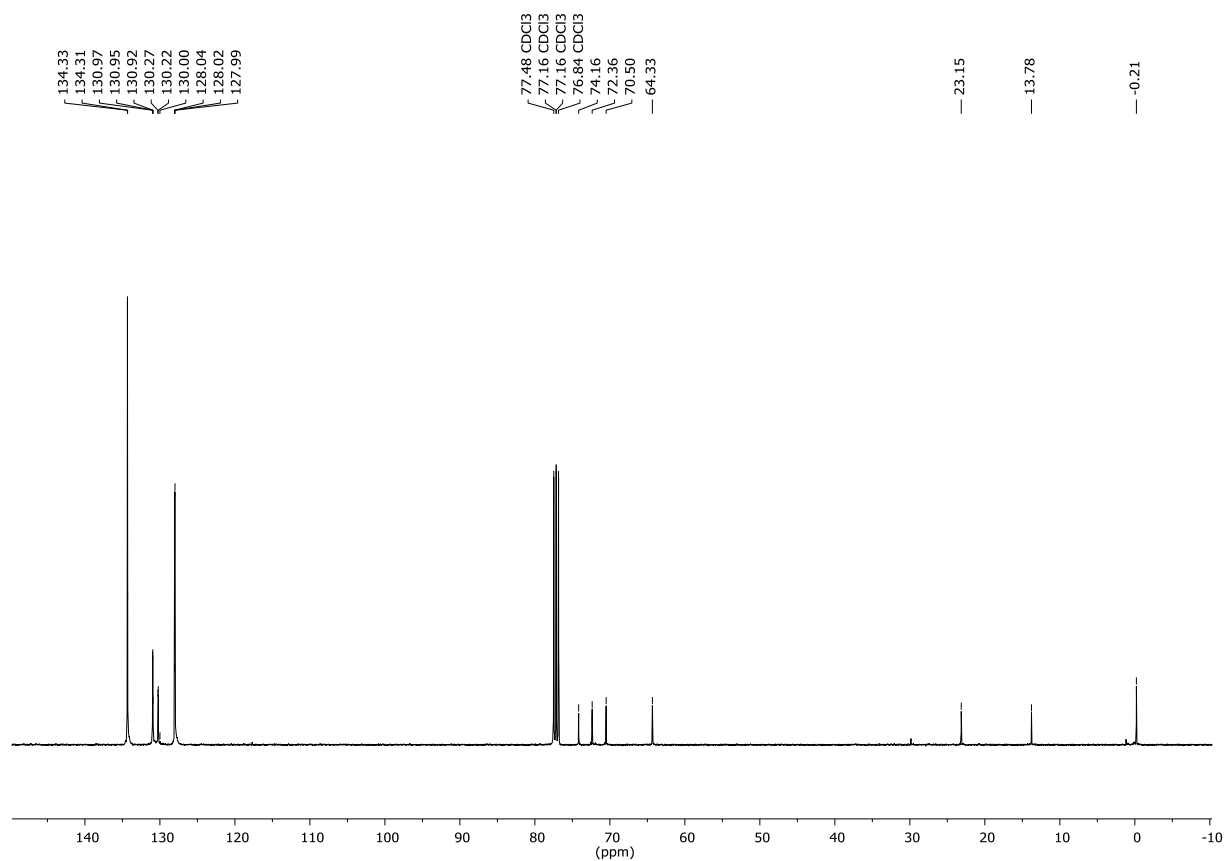


Figure S54 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1Ph-c-2OH**.

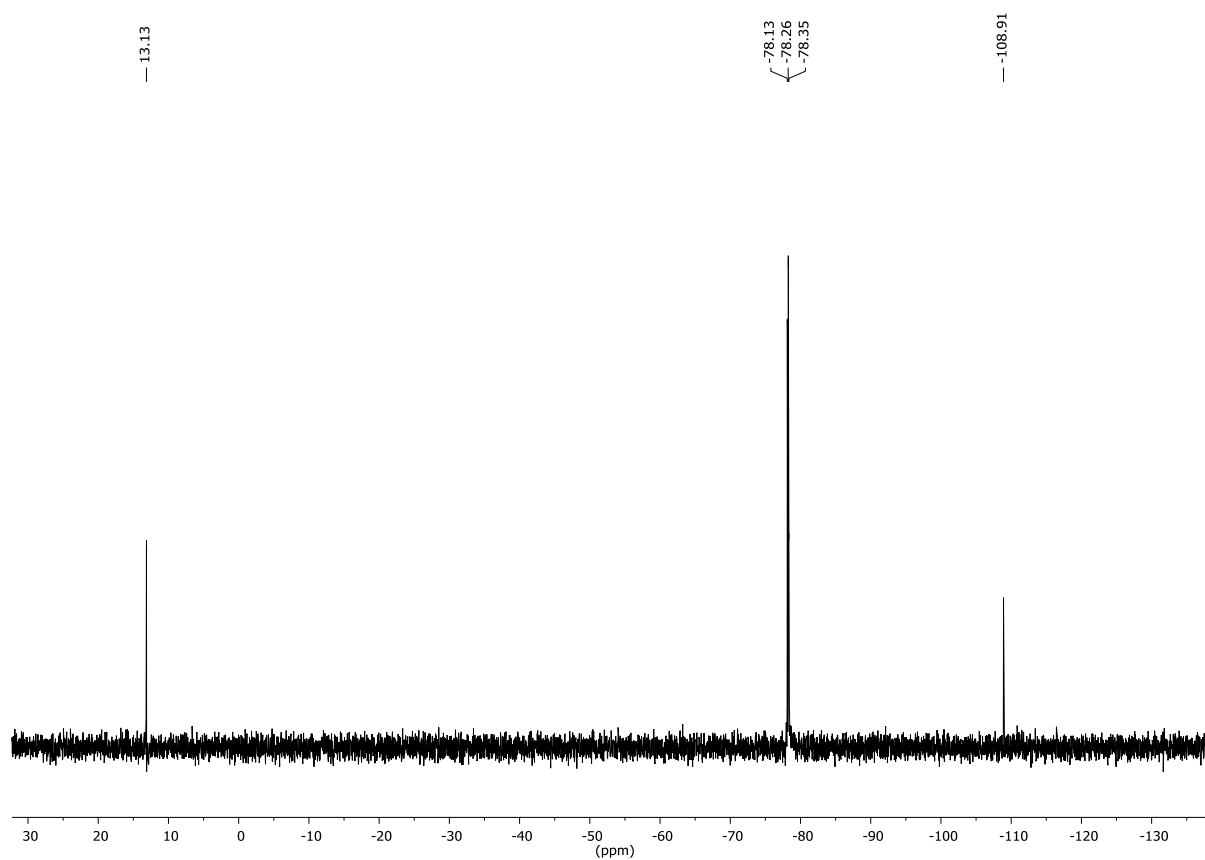


Figure S55 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-1Ph-c-2OH**.

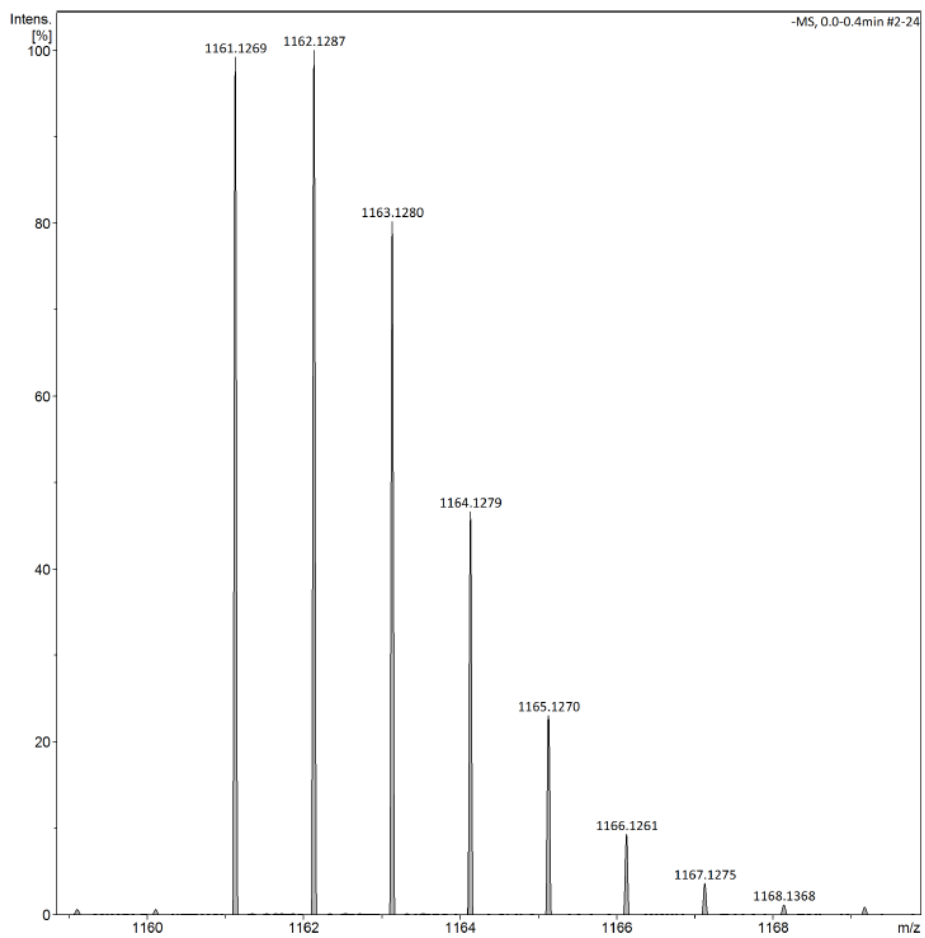
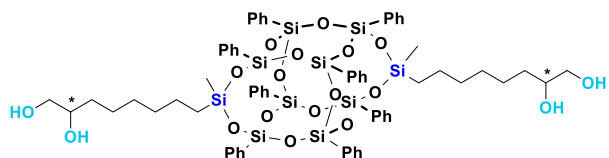


Figure S56 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-1Ph-c-2OH**.

G1-2D-a-4OH



White solid. Isolated Yield 92%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.28 (s, 6H, -SiCH₃), 0.70-0.75 (t, 4H, -SiCH₂), 1.10-1.16 (m, 8H, -CH₂-), 1.22-1.26 (m, 8H, -CH₂-), 1.37-1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -OH), 1.86 (m, 2H, -OH), 3.28-3.34 (m, 2H, -CH₂-OH), 3.51 (m, 2H, -CH₂-OH), 3.54 (m, 2H, -CH-OH), 7.17-7.25 (m, 13H, Ph), 7.28-7.44 (m, 20H, Ph), 7.52-7.54 (d, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -0.69 (-SiCH₃), 16.83 (-SiCH₂), 22.78 (-CH₂-), 25.48 (-CH₂-), 29.33 (-CH₂-), 32.94 (-CH₂-), 33.29 (-CH₂-), 66.89 (-CH₂-OH), 72.32 (-CH-OH), 127.76-127.91, 130.45, 131.28, 132.27, 134.06-143.20 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -17.21 (-SiCH₃), -78.80, -78.83, -79.61, -79.70, -79.83 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm^{-1}): 3363.31 (-OH), 3071.87, 3050.00, 3026.73, 3006.71 (C-H phenyl), 2924.90, 2854.89 (C-H), 1593.56, 1429.65 (C=C phenyl), 1261.11 (Si-C), 1075.11, 1027.58 (Si-O-Si), 997.42 (C-H phenyl).

ESI-TOF-MS: Calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{80}\text{Na}^+\text{O}_{18}\text{Si}_{10}$: m/z 1463.2930 [$\text{M} + \text{Na}^+$]. Found: 1463.2943.

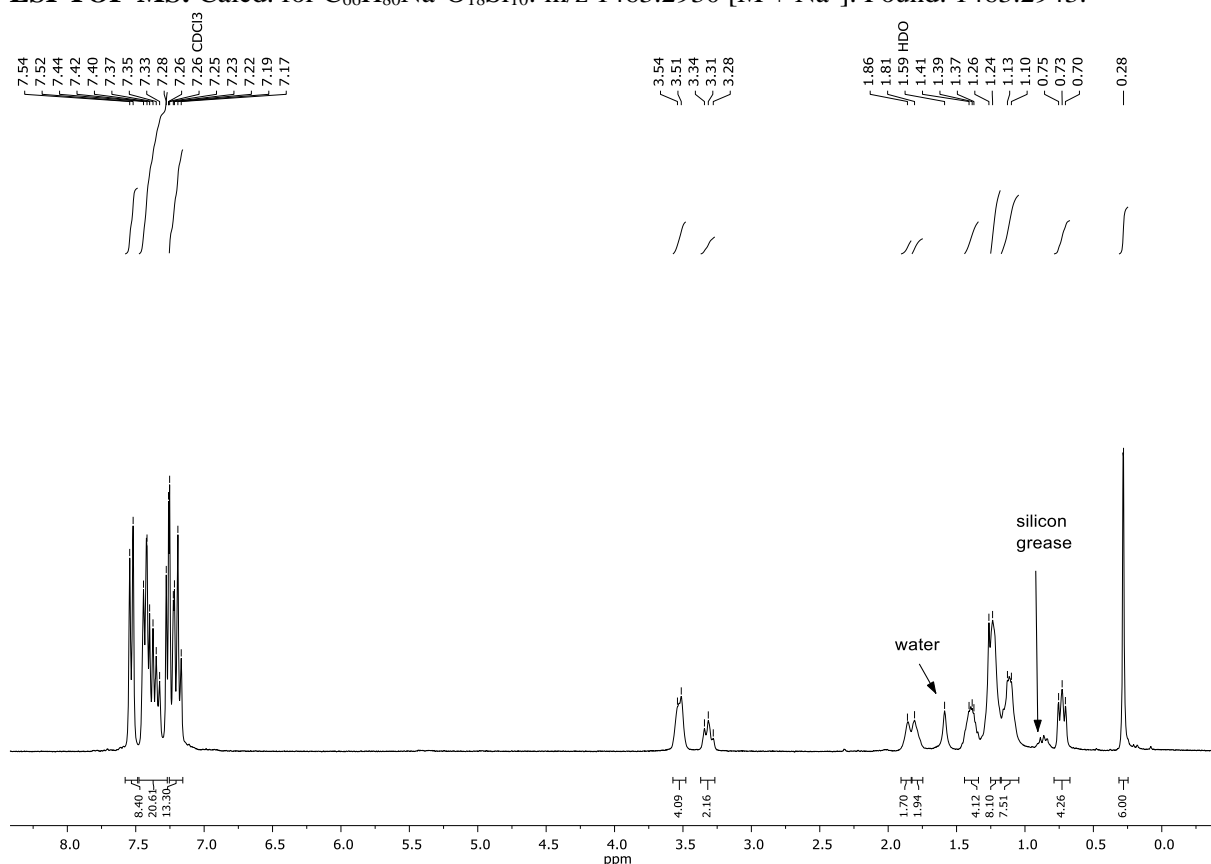


Figure S57 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-2D-a-4OH.

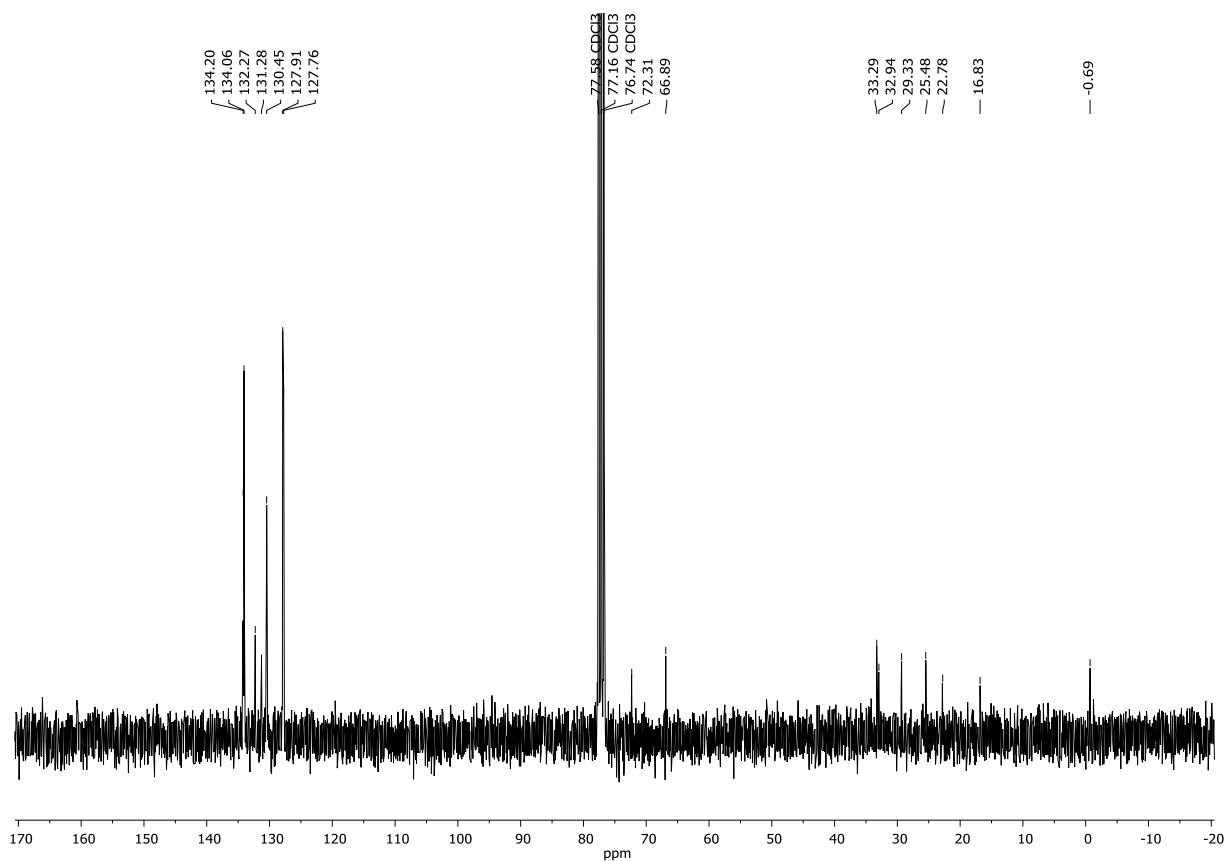


Figure S58 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-2D-a-4OH**.

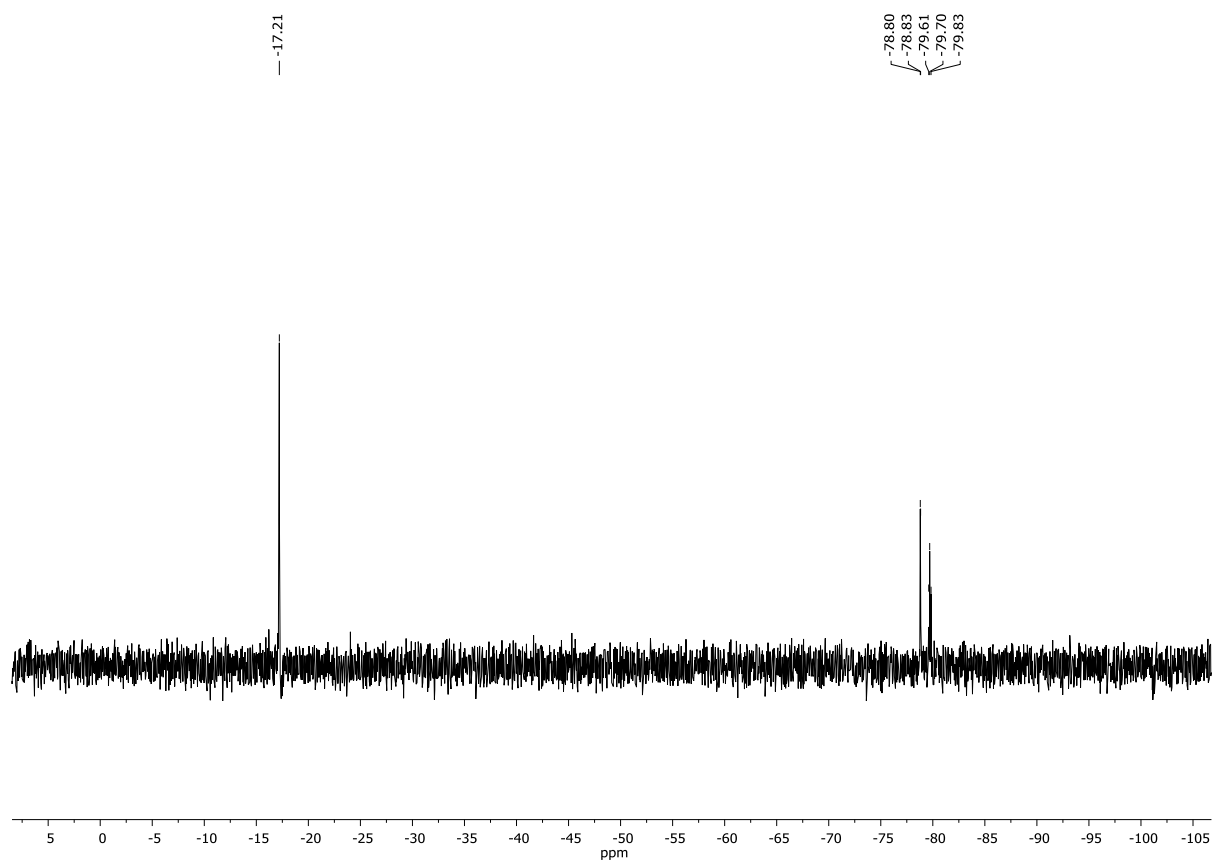


Figure S59 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-2D-a-4OH**.

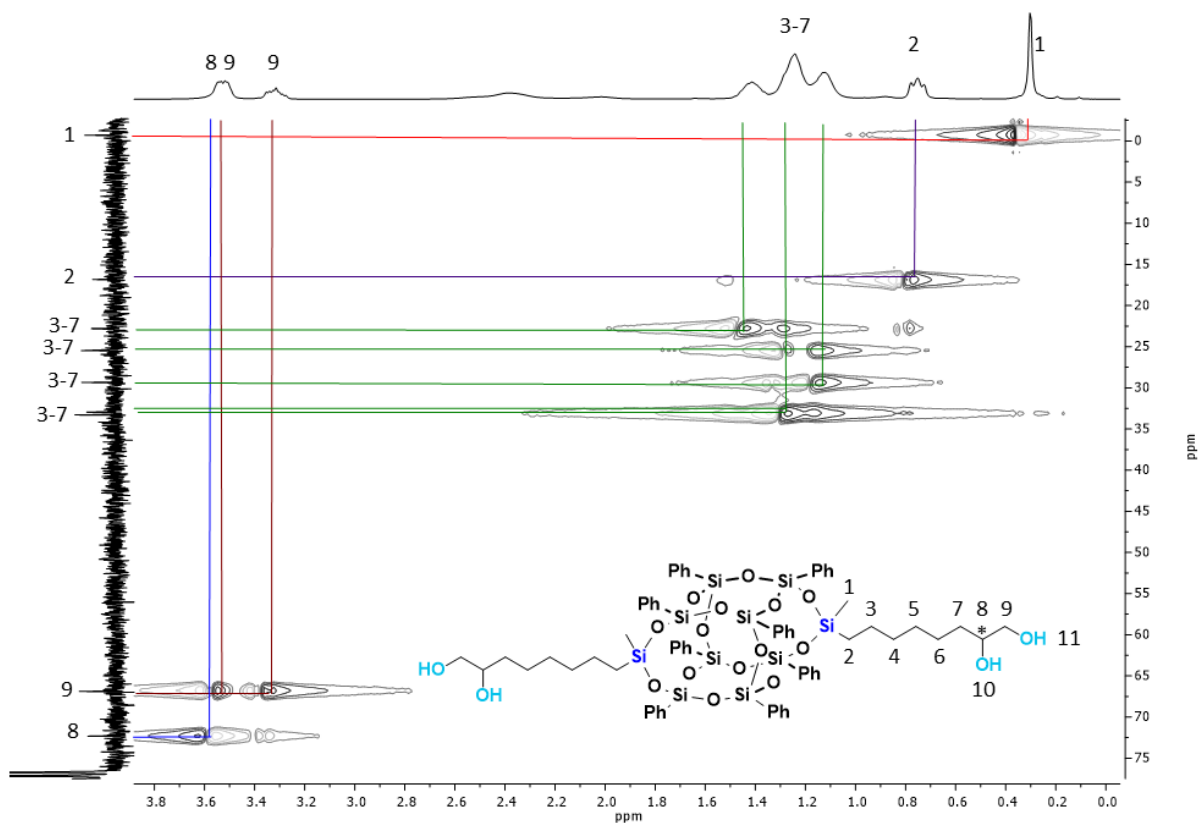


Figure S60 Selected range of ^1H — ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-2D-a-4OH**.

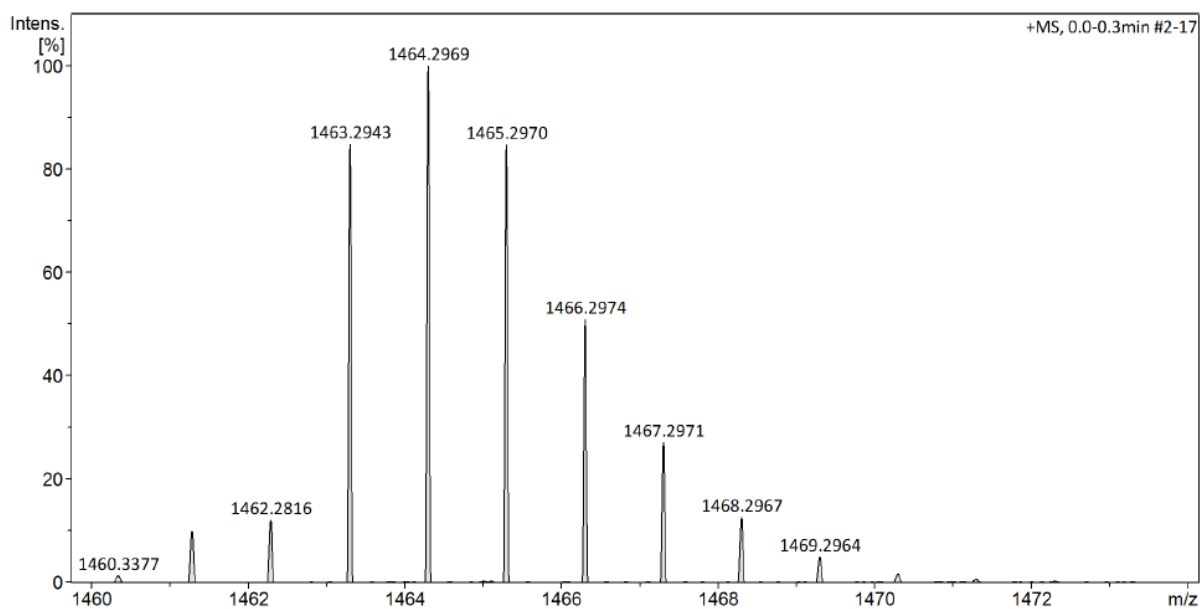
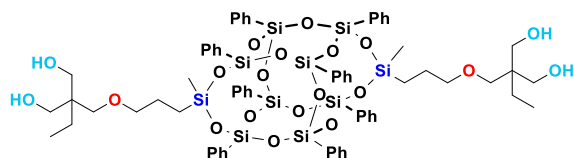


Figure S61 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-2D-a-4OH**.

G1-2D-b-4OH



White solid. Isolated Yield 85%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.31 (s, 6H, $-\text{SiCH}_3$), 0.68-0.76 (m, 7H, $-\text{SiCH}_2$, CH_3-CH_2-), 1.15-1.20 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.59-1.68 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.97 (s, 4H, $-\text{OH}$), 3.20 (s, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 3.26 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.47 (d, $J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.59 (d, $J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 7.18-7.23 (m, 10H, Ph), 7.28-7.44 (m, 21H, Ph), 7.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -0.78 ($-\text{SiCH}_3$), 7.63 (CH_3-CH_2), 12.80 ($-\text{SiCH}_2$), 22.84 ($-\text{CH}_2-$), 23.24 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 42.74 ($-\text{C}-$), 66.09 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 73.94 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 74.84 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 127.82-127.96 (Ph), 130.56 (Ph), 131.01-131.14 (Ph), 131.98 (Ph), 133.99-134.13 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -17.45 ($-\text{SiCH}_3$), -78.58, -79.41, -79.53, -79.66 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3418.36 ($-\text{OH}$), 3072.03, 3050.08, 3026.58 (C-H phenyl), 2962.23, 2932.05, 2878.93 (C-H), 1593.56, 1429.82 (C=C phenyl), 1262.00 (Si-C), 1190.21, 1087.95, 1028.42 (Si-O-Si), 997.63 (C-H phenyl).

ESI-TOF-MS: Calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{Na}^+\text{O}_{20}\text{Si}_{10}$: m/z 1523.3141 [$\text{M} + \text{Na}^+$]. Found: 1523.3138.

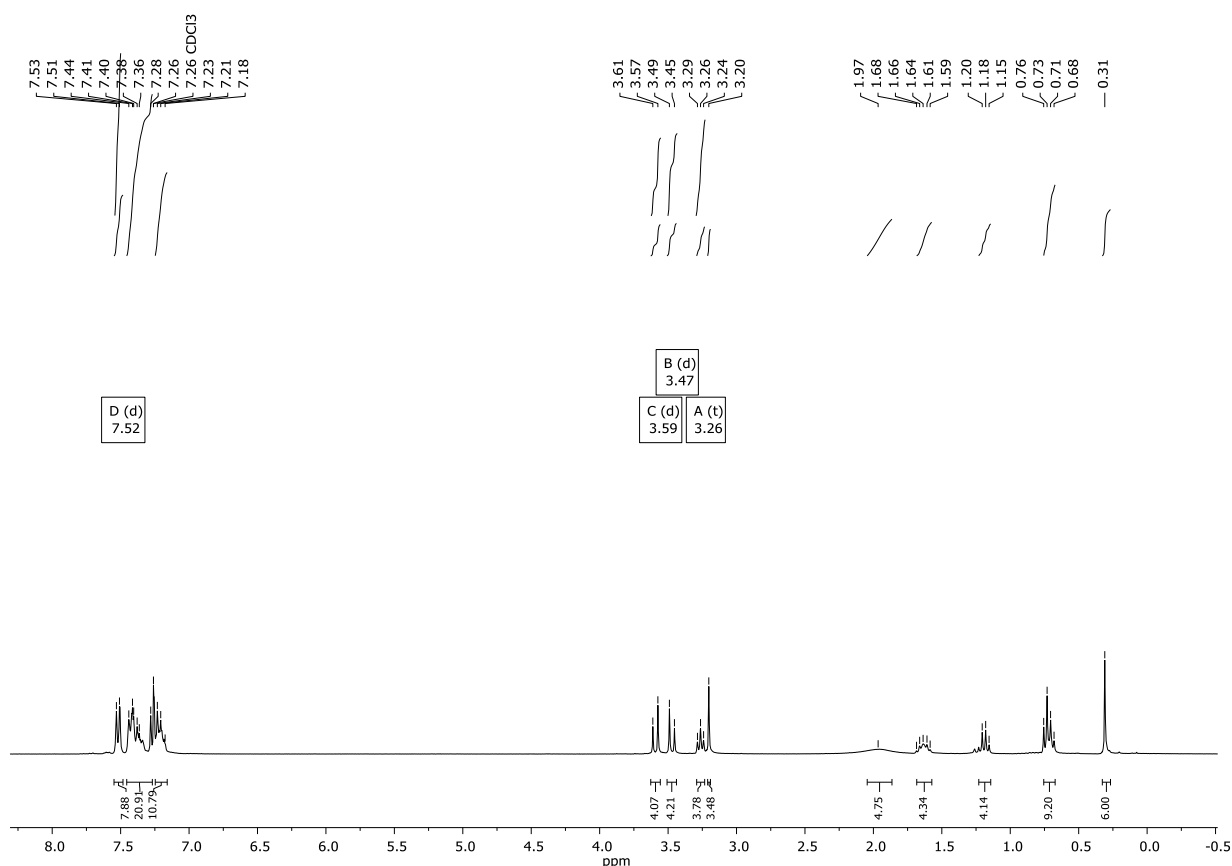


Figure S62 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-2D-b-4OH**.

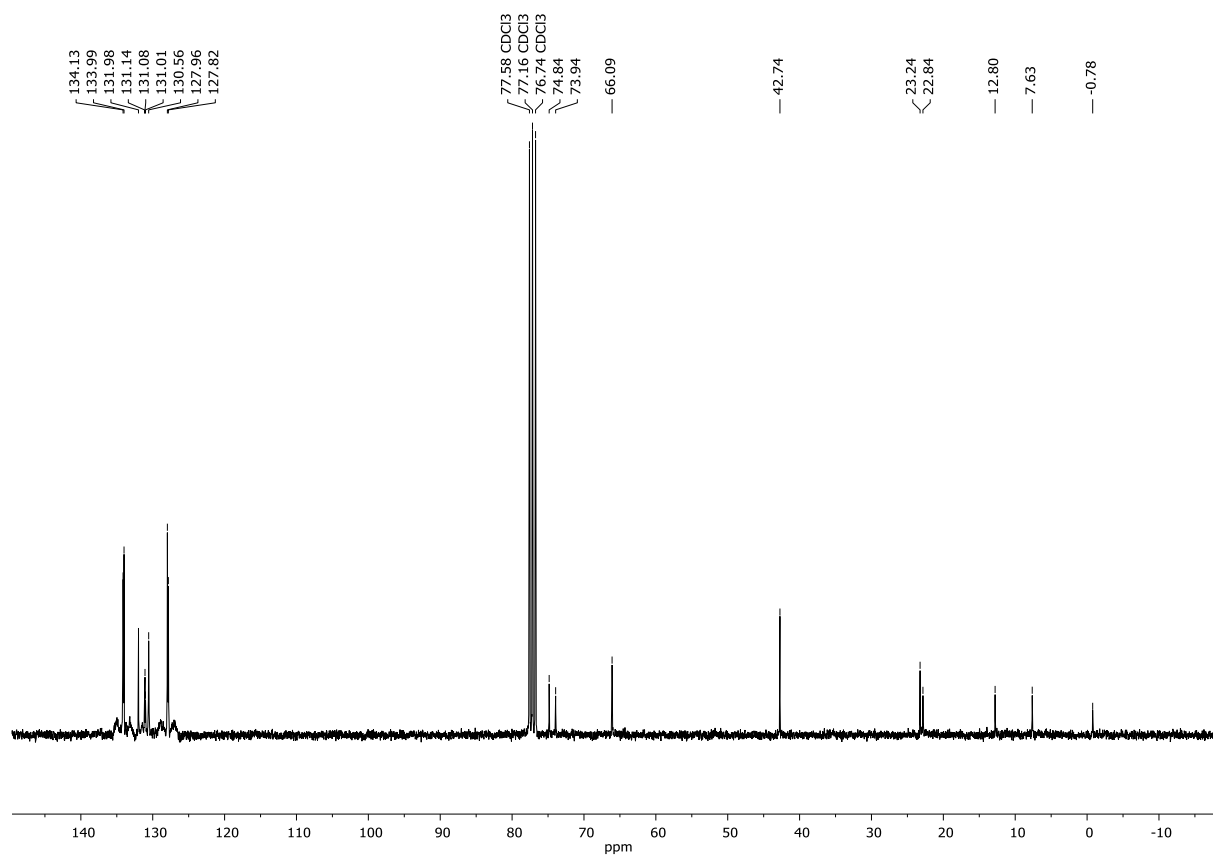


Figure S63 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-2D-b-4OH**.

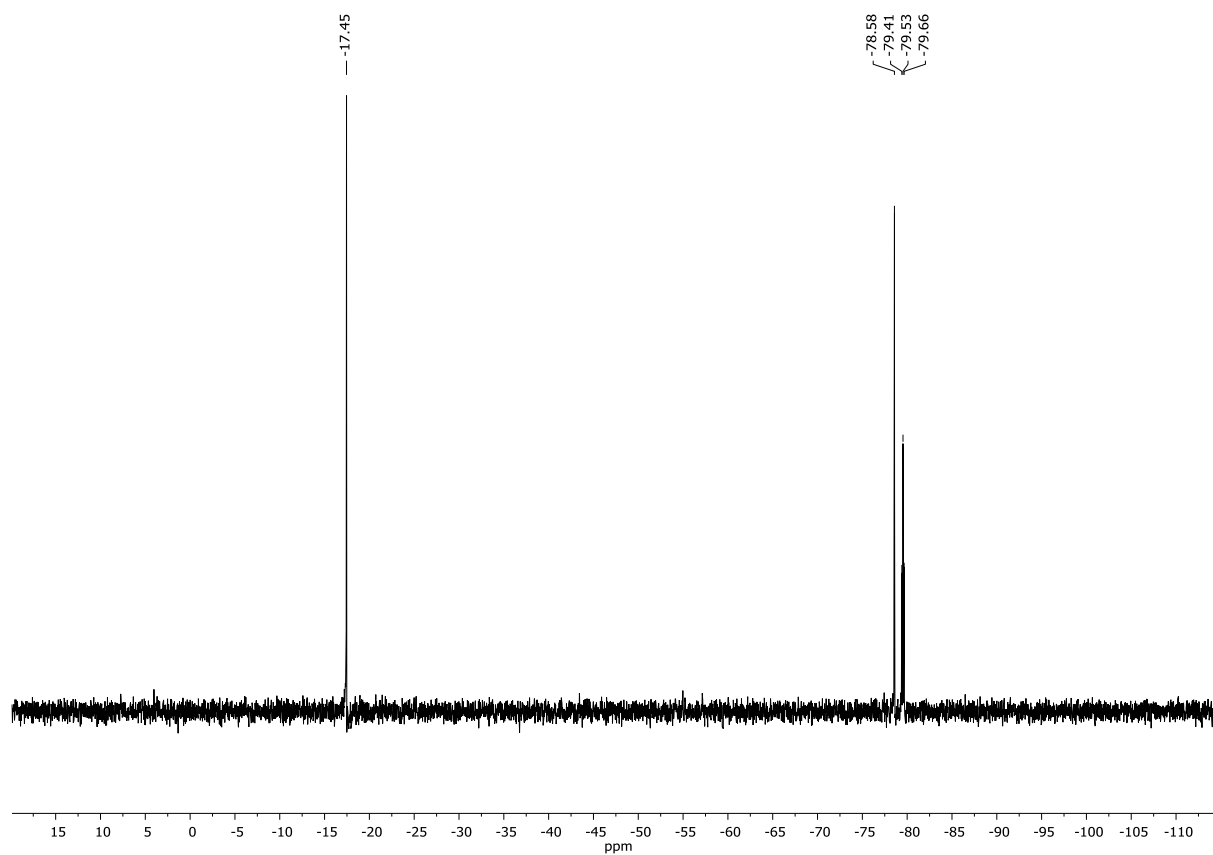


Figure S64 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-2D-b-4OH**.

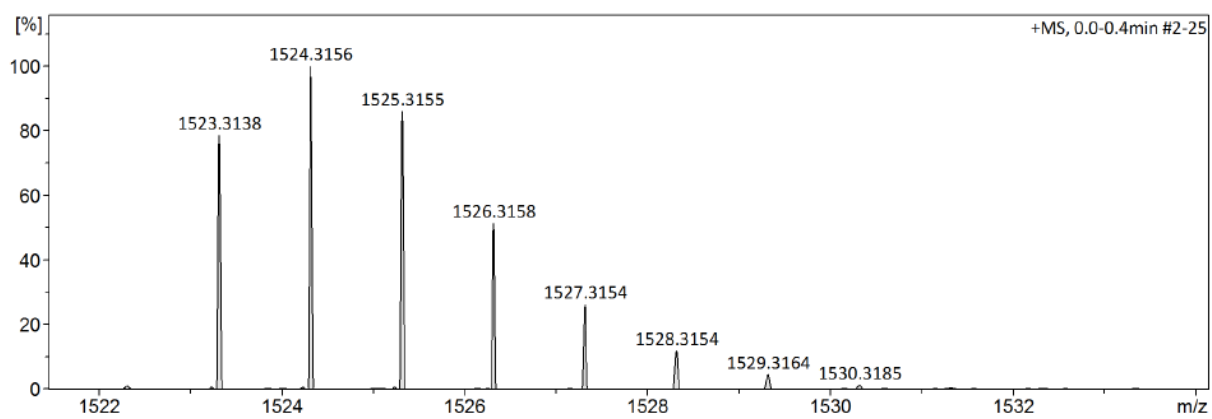
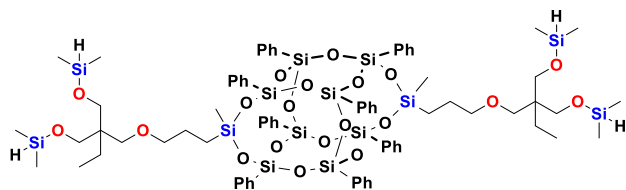


Figure S65 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-2D-b-4OH**.

G1.5-2D-b-4SiH



Waxy solid. Isolated Yield 85% for a mixture products and TMDS by-products.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.13-0.24 (m, 24H, -Si(CH₃)₂H), 0.36 (s, 6H, -SiCH₃), 0.79-0.84 (m, 10H, -SiCH₂, -CH₂-CH₃), 1.29-1.37 (4H, -CH₂-CH₃), 1.64-1.74 (m, 4H, -CH₂-), 3.12 (s, 4H, -O-CH₂-C), 3.29 (t, *J*_{H-H} = 6.6 Hz, 4H, -CH₂-O-), 3.45 (s, 8H, -CH₂-O-Si-), 4.58-4.63 (m, 4H, -SiH), 7.21-7.23 (m, 8H, Ph), 7.29-7.31 (m, 8H, Ph), 7.36-7.49 (m, 16H, Ph), 7.58-7.60 (m, 8H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -1.48 (-Si(CH₃)₂H), -0.79 (-SiCH₃), 7.66-7.71 (CH₃-CH₂), 13.08 (-SiCH₂), 21.95 (-CH₂-CH₃), 23.02 (-CH₂-), 44.09-44.30 (-C-), 63.80 (-CH₂-O-Si-), 69.99 (-O-CH₂-C-), 73.71 (-CH₂-O-), 127.80-127.93, 130.47, 131.21-131.24, 132.23, 134.09-134.19 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 5.38 (-SiH), -17.11 (-SiCH₃), -78.61, -79.50, -79.54, -79.58 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3073.36, 3052.22 (C-H phenyl), 2959.65, 2903.69, 2878.11 (C-H), 2117.88 (Si-H), 1594.27, 1430.16 (C=C phenyl), 1255.08 (Si-C), 1129.47, 1078.11, 1028.67 (Si-O-Si), 998.44 (C-H phenyl), 903.29 (Si-H).

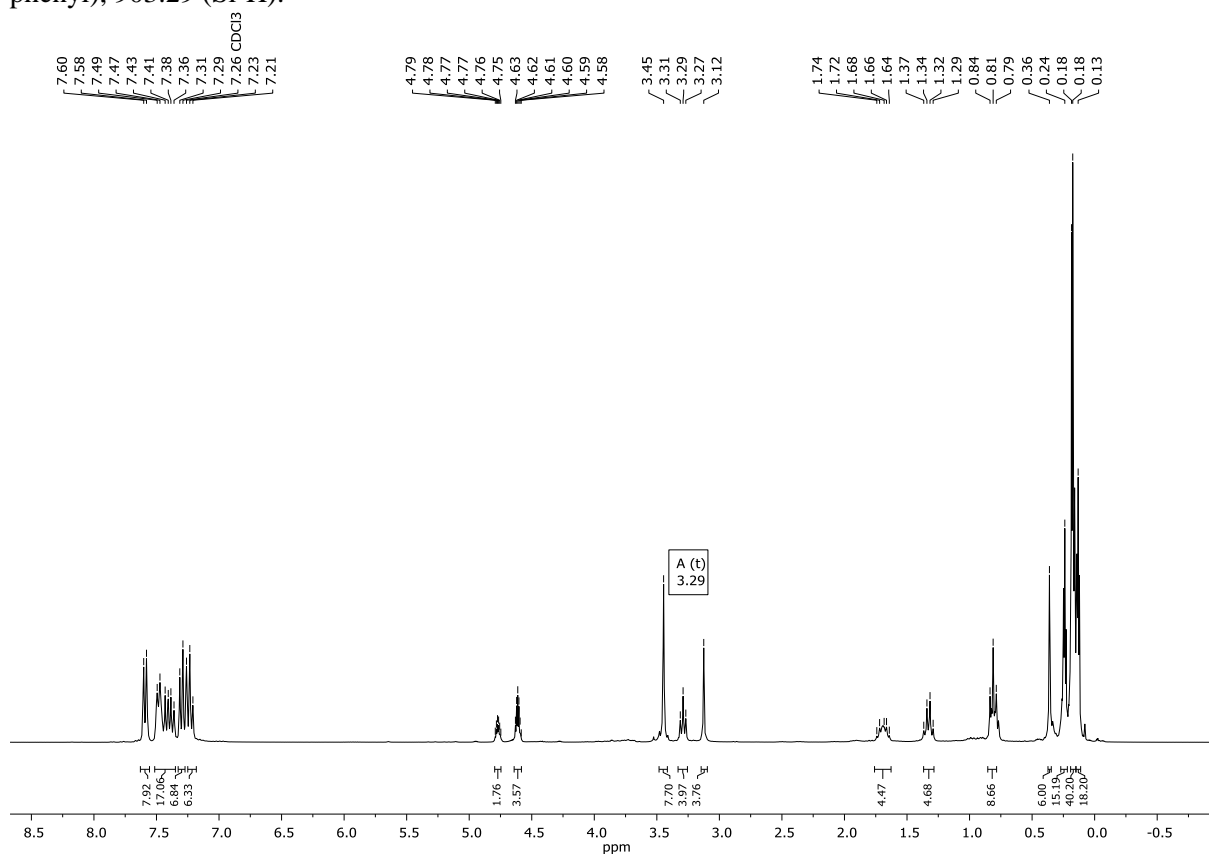


Figure S66 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1.5-2D-b-4SiH.

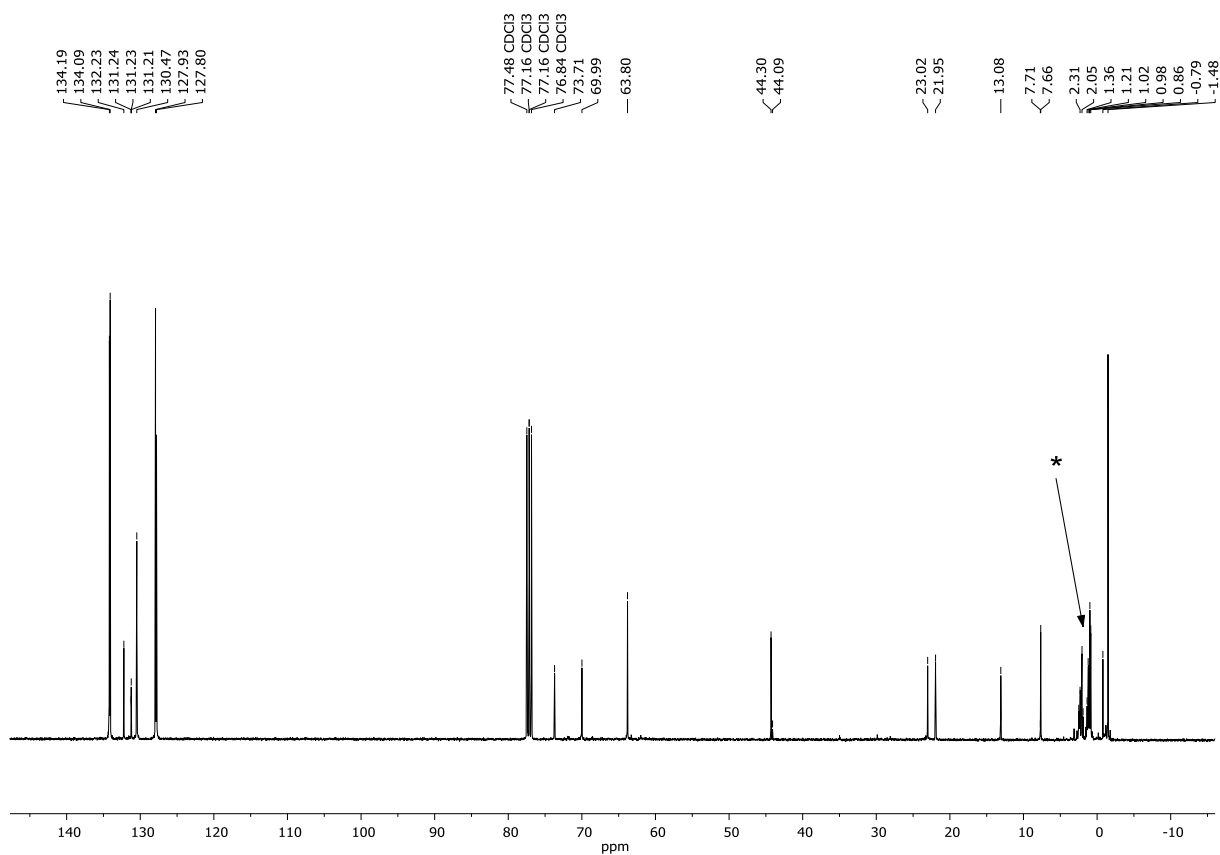


Figure S67 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1.5-2D-b-4SiH**. *) Residue of partially decomposed product.

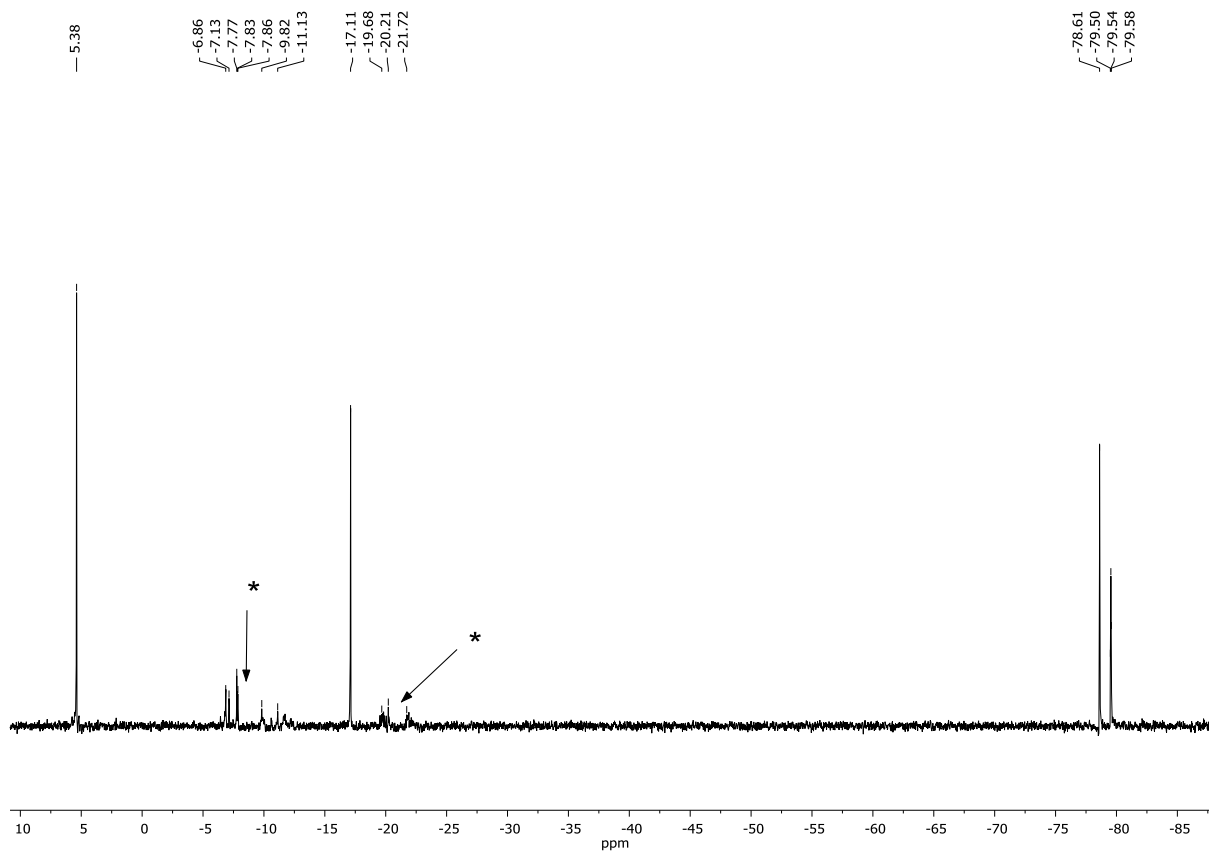
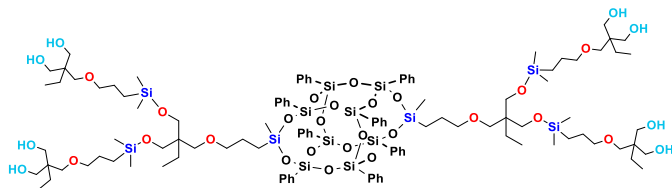


Figure S68 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1.5-2D-b-4SiH**. *) Residue of partially decomposed product.

G2-2D-b-4b-8OH



Waxy solid. Isolated Yield 18%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.10 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.33 (s, $-\text{SiCH}_3$), 0.72-0.77 (m, $-\text{SiCH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 0.83-0.88 ($-\text{SiCH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 1.21-1.28 (m, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.61-1.68 (m, $-\text{CH}_2\text{-}$), 1.79 (s, $-\text{OH}$), 3.22 (s, $-\text{O-CH}_2\text{-C-}$), 3.28 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 3.44-3.50 (m, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.58-3.61 (m, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.70-3.74 (m, $-\text{CH}_2\text{-O-Si-}$), 7.18-7.24 (m, Ph), 7.29 (s, Ph), 7.34-7.46 (m, Ph), 7.53-7.55 (m, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -1.19 – -1.11 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -0.81 ($-\text{SiCH}_3$), 1.18-1.29 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.62-7.68 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 12.81 ($-\text{SiCH}_2$), 14.28 ($-\text{SiCH}_2$), 22.84 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 23.19 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 26.24-26.31 ($-\text{CH}_2\text{-}$), 30.27 ($-\text{CH}_2\text{-O-Si-}$), 32.92 ($-\text{CH}_2\text{-O-Si-}$), 42.73-42.93 ($-\text{C-}$), 59.63 ($-\text{C-}$), 66.08-66.18 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), 73.89-73.92 ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), 74.64-74.69 ($-\text{O-CH}_2\text{-C-}$), 127.78-127.82 (Ph), 127.94 (Ph), 130.49-130.54 (Ph), 131.01-131.13 (Ph), 131.98 (Ph), 133.98 (Ph), 134.10-134.13 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 7.59 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -17.45 ($-\text{SiCH}_3$), -78.59, -79.42, -79.54, -79.66 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3409.95 ($-\text{OH}$), 3072.26, 3050.31, 3026.81 (C-H phenyl), 2958.82, 2928.57, 2854.19 (C-H), 1593.75, 1429.85 (C=C phenyl), 1258.81 (Si-C), 1080.37, 1026.23 (Si-O-Si), 997.72 (C-H phenyl).

ESI-TOF-MS: Calcd. for $\text{C}_{112}\text{H}_{176}\text{O}_{32}\text{Si}_{14}^4$: m/z 2424.8936 [$\text{M} - 4\text{H}$] $^{4-}$. Found: 2424.8078.

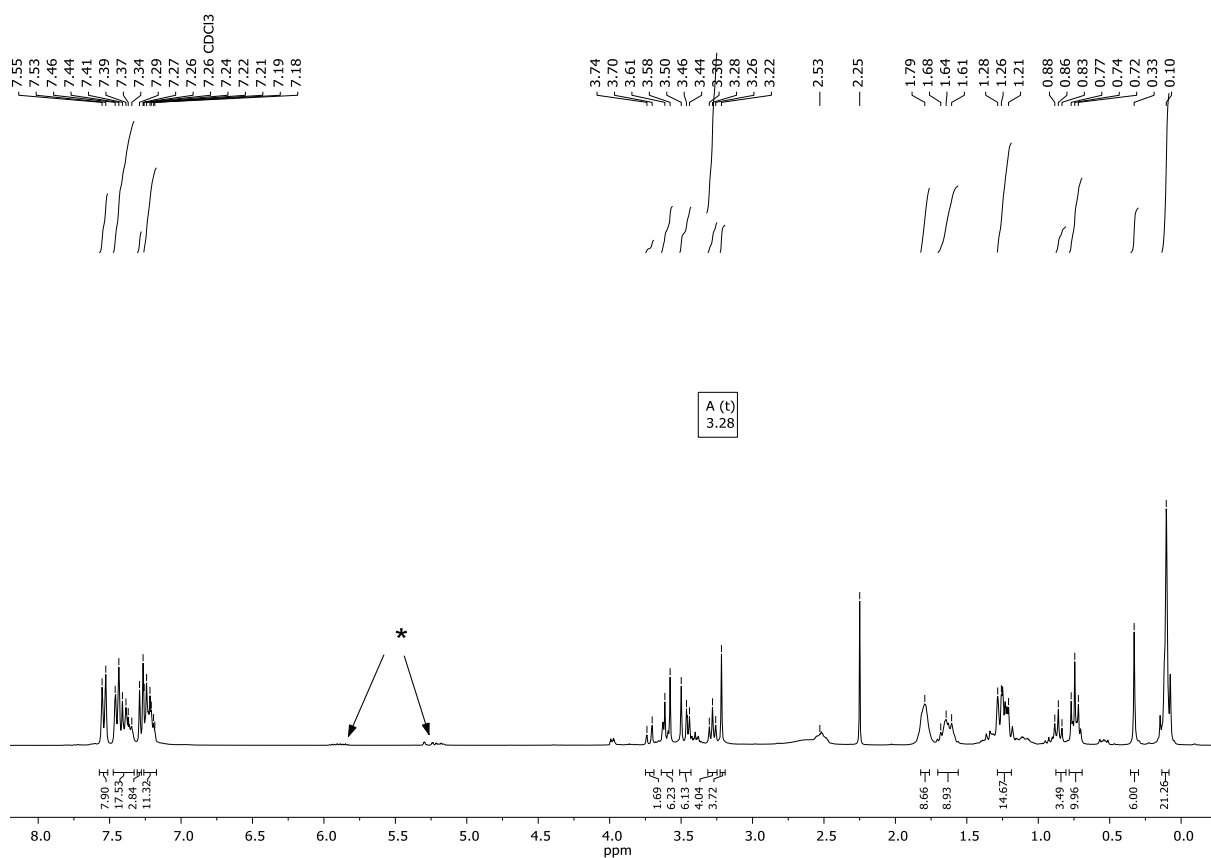


Figure S69 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G2-2D-b-4b-8OH**. *) Olefin residues.

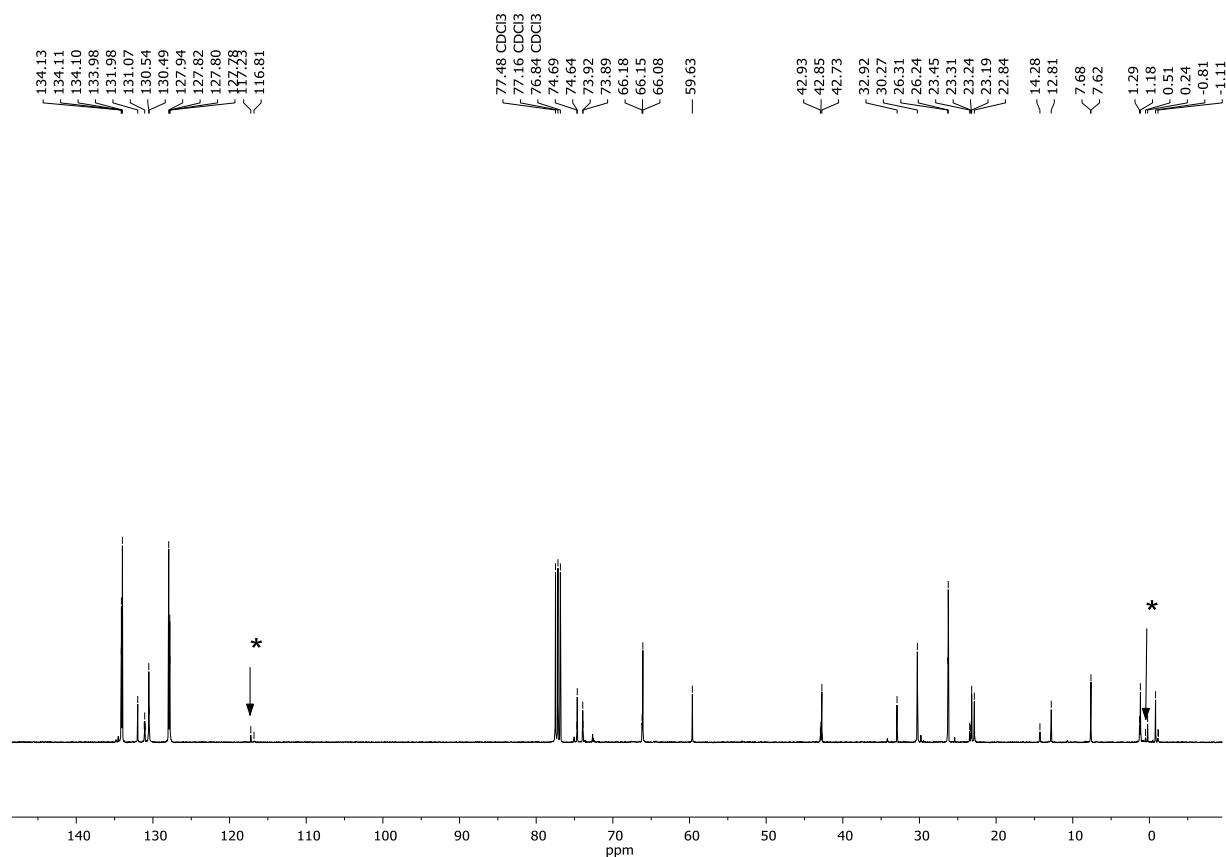


Figure S70 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G2-2D-b-4b-8OH**. *) Residue of partially decomposed product.

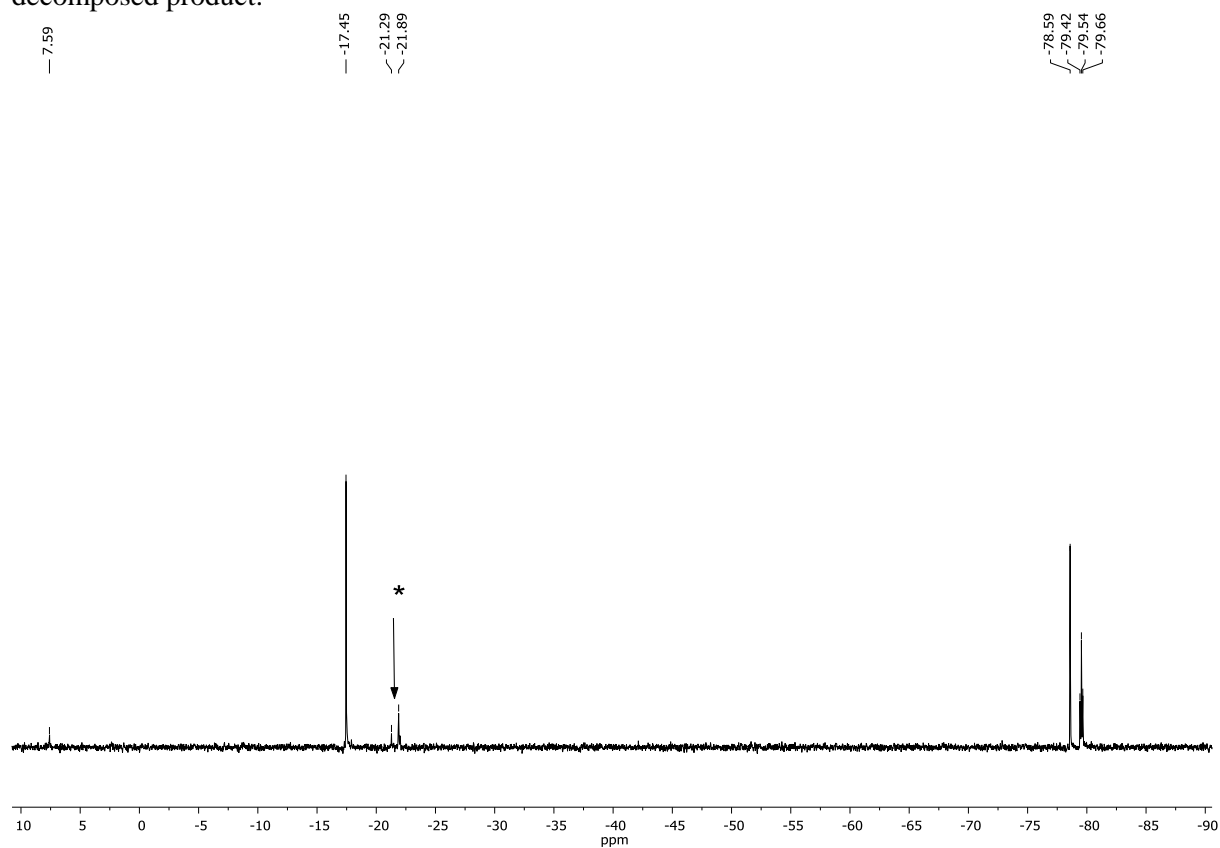


Figure S71 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G2-2D-b-4b-8OH**. *) Residue of partially decomposed product.

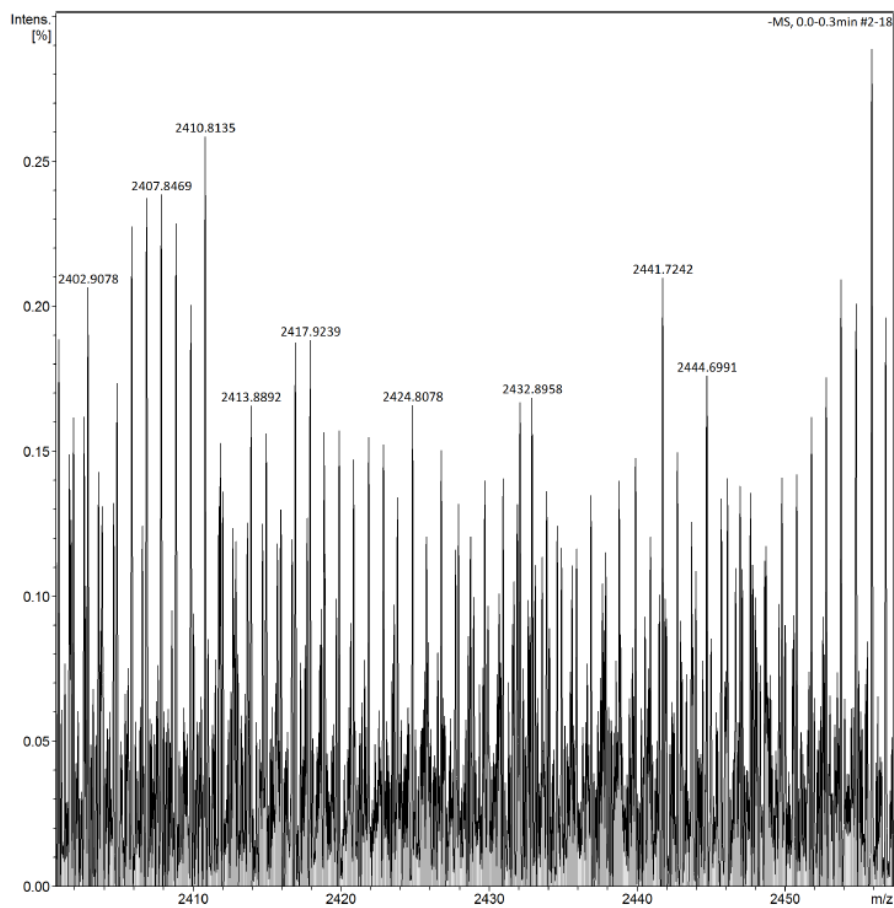
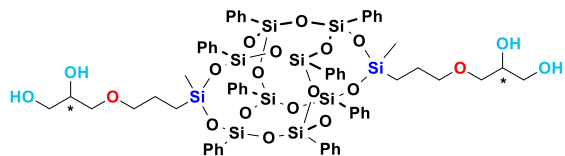


Figure S72 ESI-TOF-MS spectrum of **G2-2D-b-4b-8OH**.

G1-2D-c-4OH



White solid. Isolated Yield 86%.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.31$ (s, 6H, $-\text{SiCH}_3$), 0.69-0.75 (t, 4H, $-\text{SiCH}_2$), 1.62-1.73 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.95 (s, 2H, $-\text{OH}$), 2.36 (s, 2H, $-\text{OH}$), 3.21-3.28 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.30-3.35 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$), 3.42-3.56 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.64-3.68 (m, 2H, $-\text{CH}-\text{OH}$), 7.18-7.23 (m, 11H, Ph), 7.28-7.44 (m, 21H, Ph), 7.51-7.53 (m, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -0.74$ ($-\text{SiCH}_3$), 12.82 ($-\text{SiCH}_2$), 22.90 ($-\text{CH}_2-$), 64.18 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 70.45 ($\text{CH}-\text{OH}$), 72.18 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 73.77 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 127.83-127.97 (Ph), 130.58 (Ph), 131.01-131.13 (Ph), 131.99 (Ph), 134.00-134.30 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -17.52$ ($-\text{SiCH}_3$), -78.64 , -79.46 , -79.58 , -79.71 ($-\text{Si}-\text{Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3406.11 ($-\text{OH}$), 3071.94, 3049.98, 3026.60 (C-H phenyl), 2930.18, 2869.85 (C-H), 1593.47, 1429.77 (C=C phenyl), 1261.99 (Si-C), 1081.43, 1028.23 (Si-O-Si), 997.55 (C-H phenyl).

Analytical data are consistent with the literature⁵ though the assignments of resonance lines in $^{13}\text{C NMR}$ are different than the reported one (based on the results of $^1\text{H}-^{13}\text{C HSQC}$).

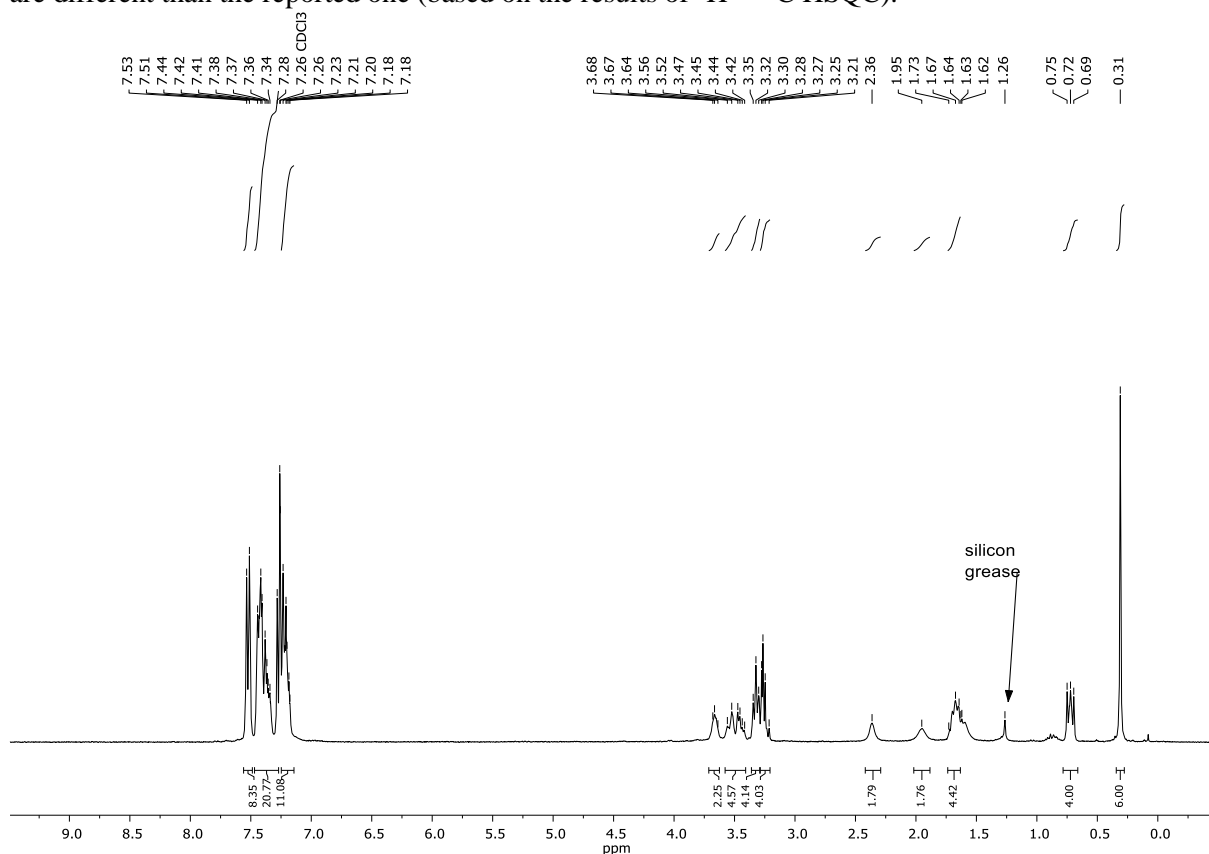


Figure S73 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-2D-c-4OH.

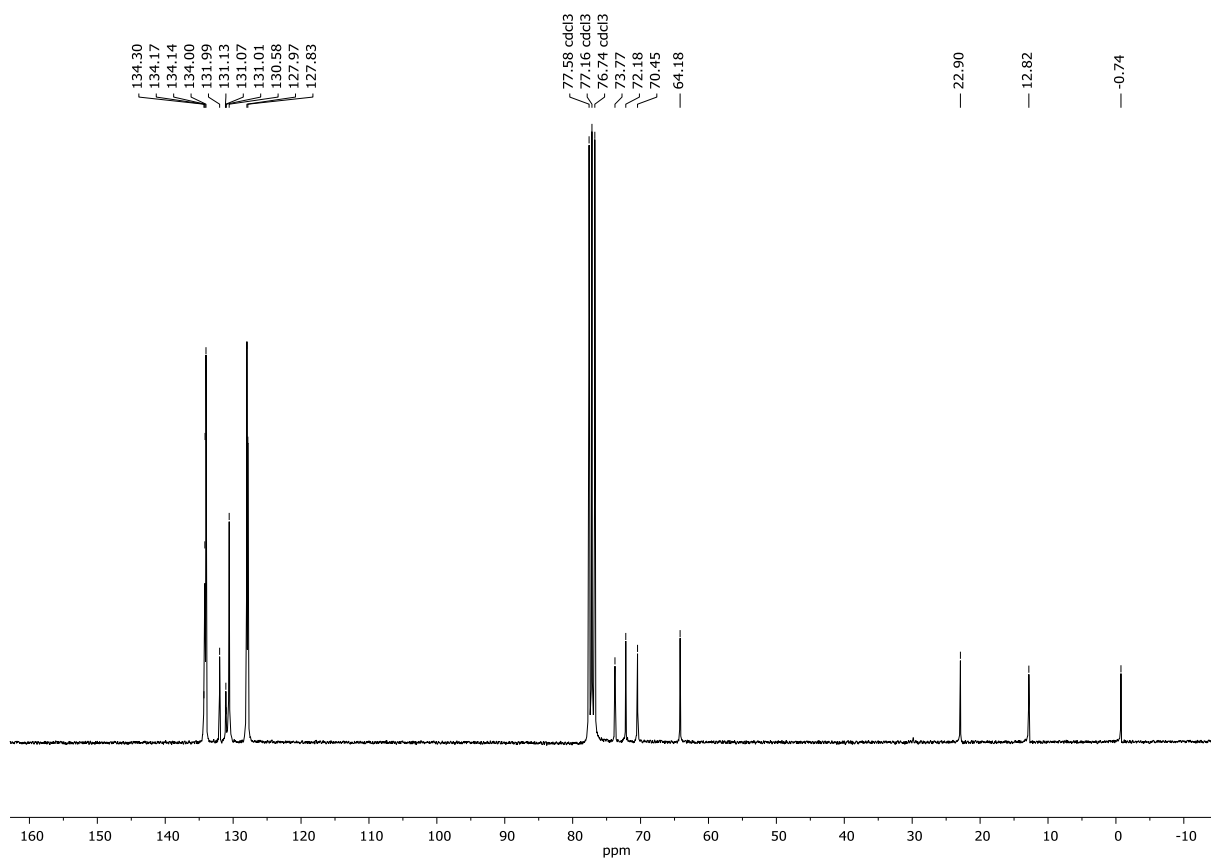


Figure S74 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-2D-c-4OH**.

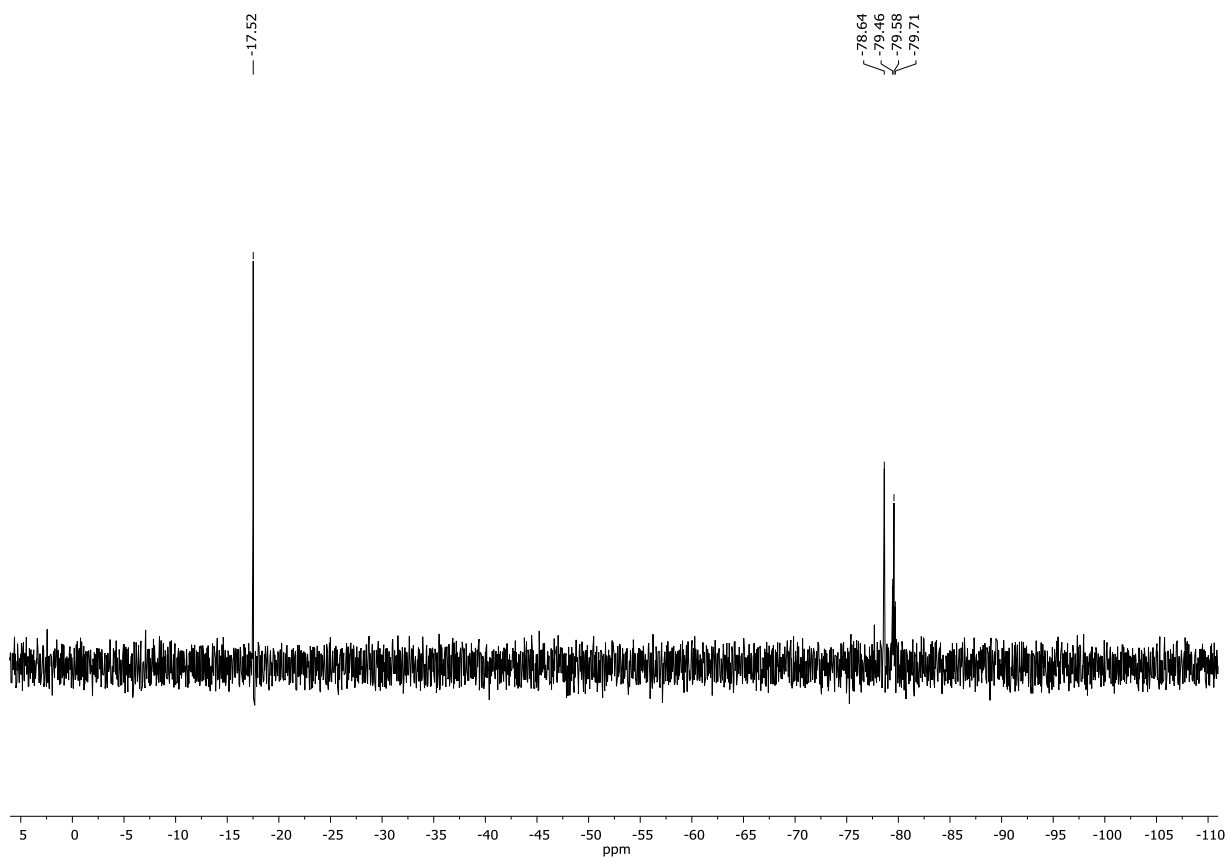


Figure S75 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-2D-c-4OH**.

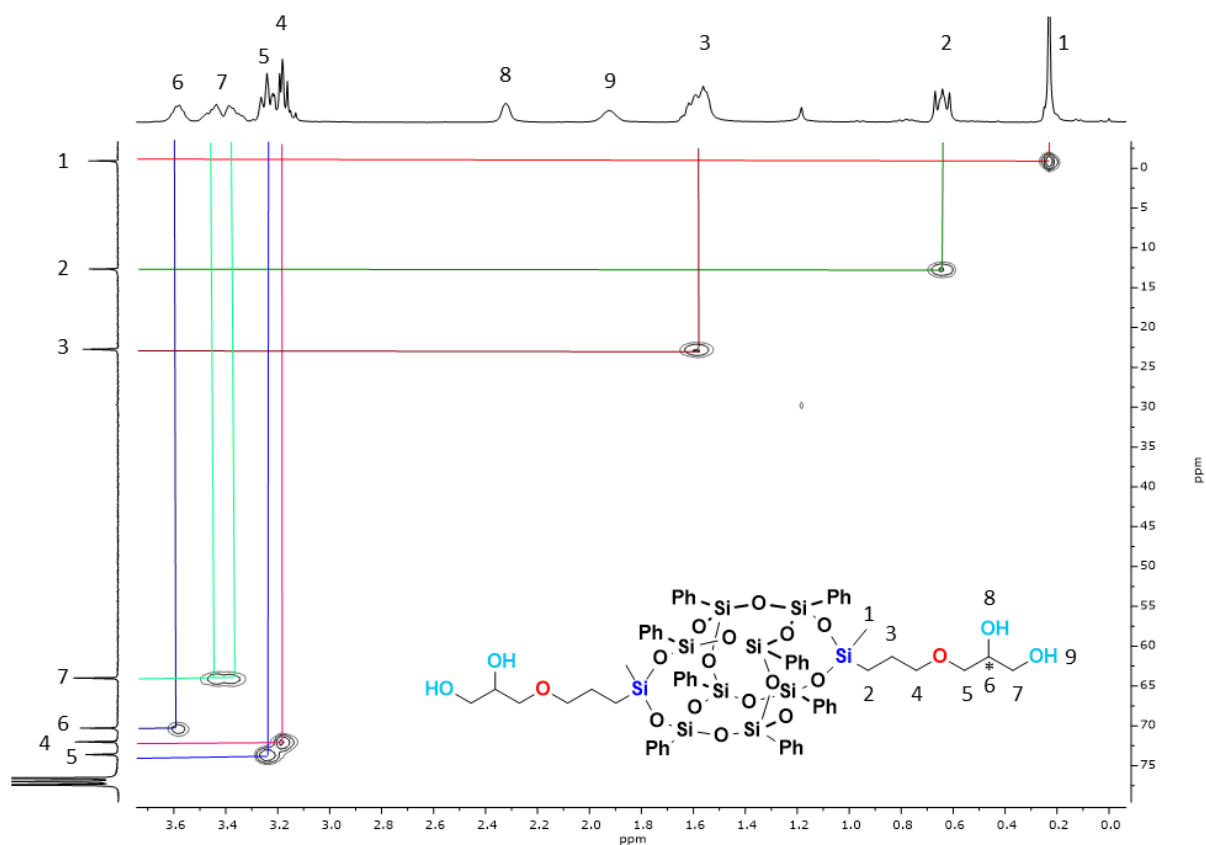
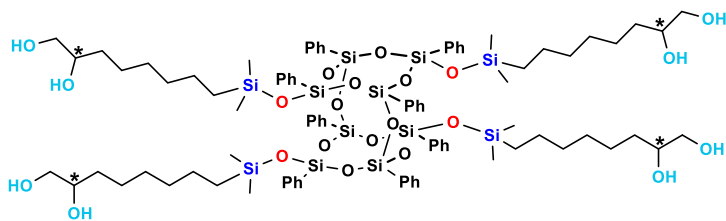


Figure S76 Selected range of ^1H - ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-2D-c-4OH**.

G1-4D-a-8OH



White solid. Isolated Yield 71%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -0.02 (s, 24H, -Si(CH₃)₂), 0.43-0.48 (m, 8H, -SiCH₂), 0.98-1.12 (m, 24H, -CH₂-), 1.18-1.34 (m, 16H, -CH₂-), 3.35-3.42 (m, 4H, -CH₂-OH), 3.59-3.42 (m, 4H, -CH₂-OH), 3.59-3.61 (m, 4H, -CH-OH), 7.07-7.12 (m, 8H, Ph), 7.19-7.23 (m, 8H, Ph), 7.29-7.40 (m, 14H, Ph), 7.43-7.45 (m, 8H, Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.28 (-Si(CH₃)₂), 18.38 (-SiCH₂), 23.19 (-CH₂-), 25.68 (-CH₂-), 29.38 (-CH₂-), 30.30 (-CH₂-), 33.51 (-CH₂-), 66.93 (-CH₂-OH), 72.48 (-CH-OH), 127.53, 129.84, 131.90, 133.71, 134.37-134.52 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 10.93 (-Si(CH₃)₂), -76.17, -78.85 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3358.88 (-OH), 3072.02, 3049.93, 3027.72, 3005.74 (C-H phenyl), 2923.05, 2853.70 (C-H), 1593.67, 1429.72 (C=C phenyl), 1251.11 (Si-C), 1128.15, 1103.17, 1058.88 (Si-O-Si), 998.46 (C-H phenyl).

ESI-TOF-MS: Calcd. for C₈₈H₁₃₂Na⁺O₂₂Si₁₂: m/z 1899.6334 [M + Na⁺]. Found: 1899.6369.

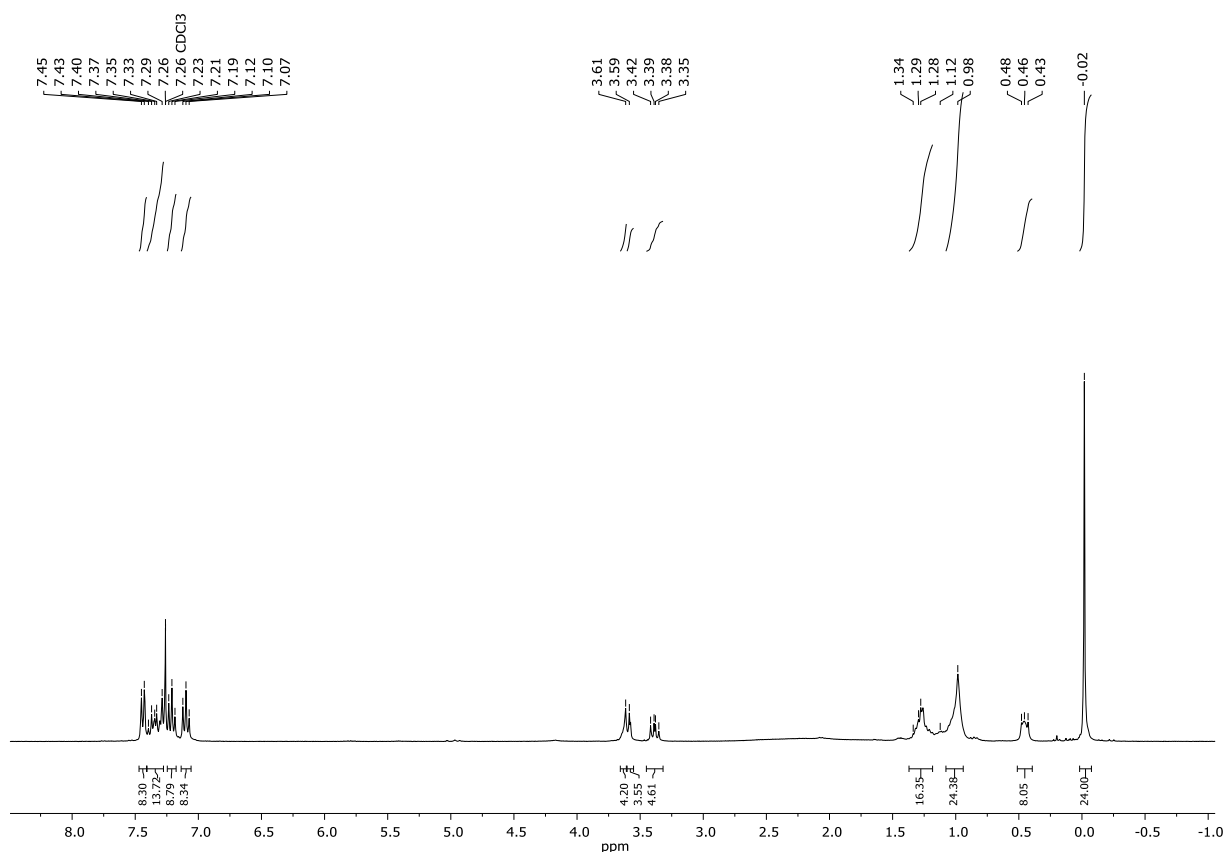


Figure S77 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-4D-a-8OH.

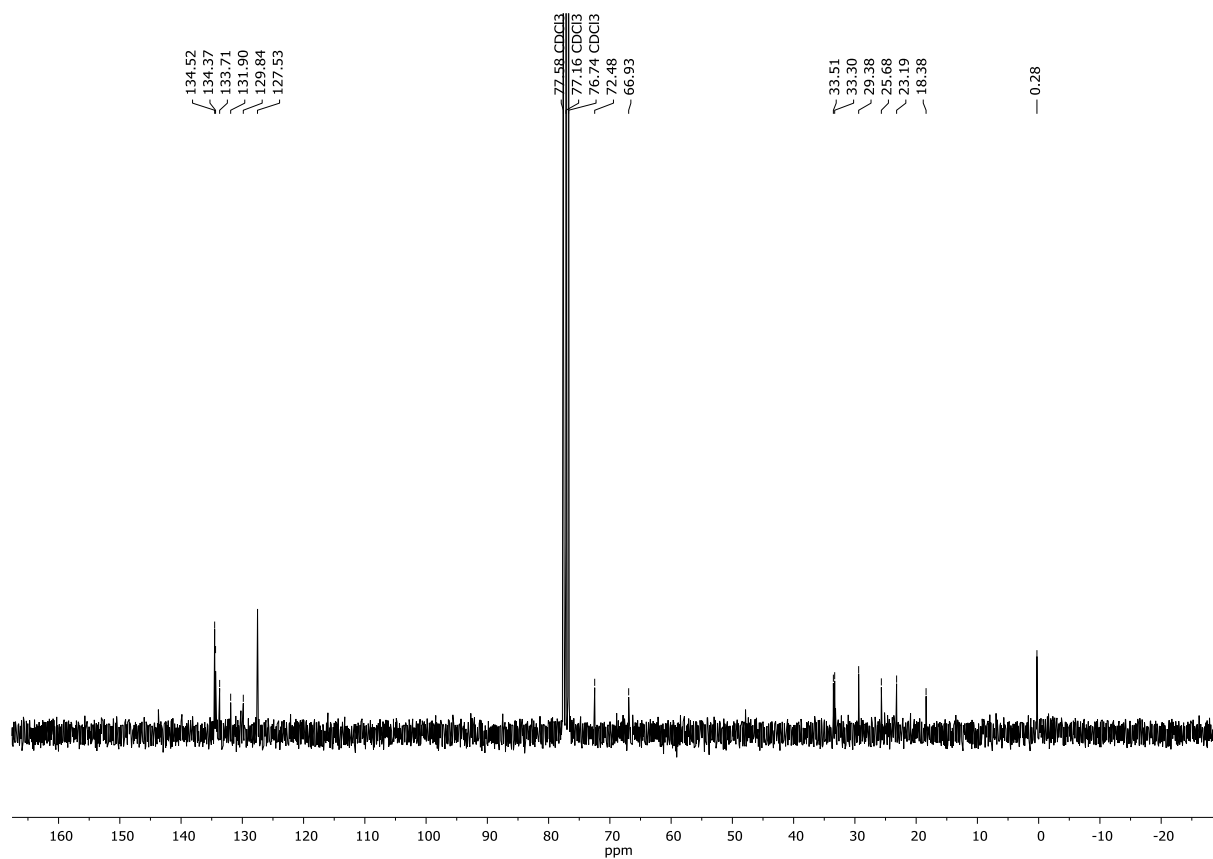


Figure S78 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-4D-a-8OH**.

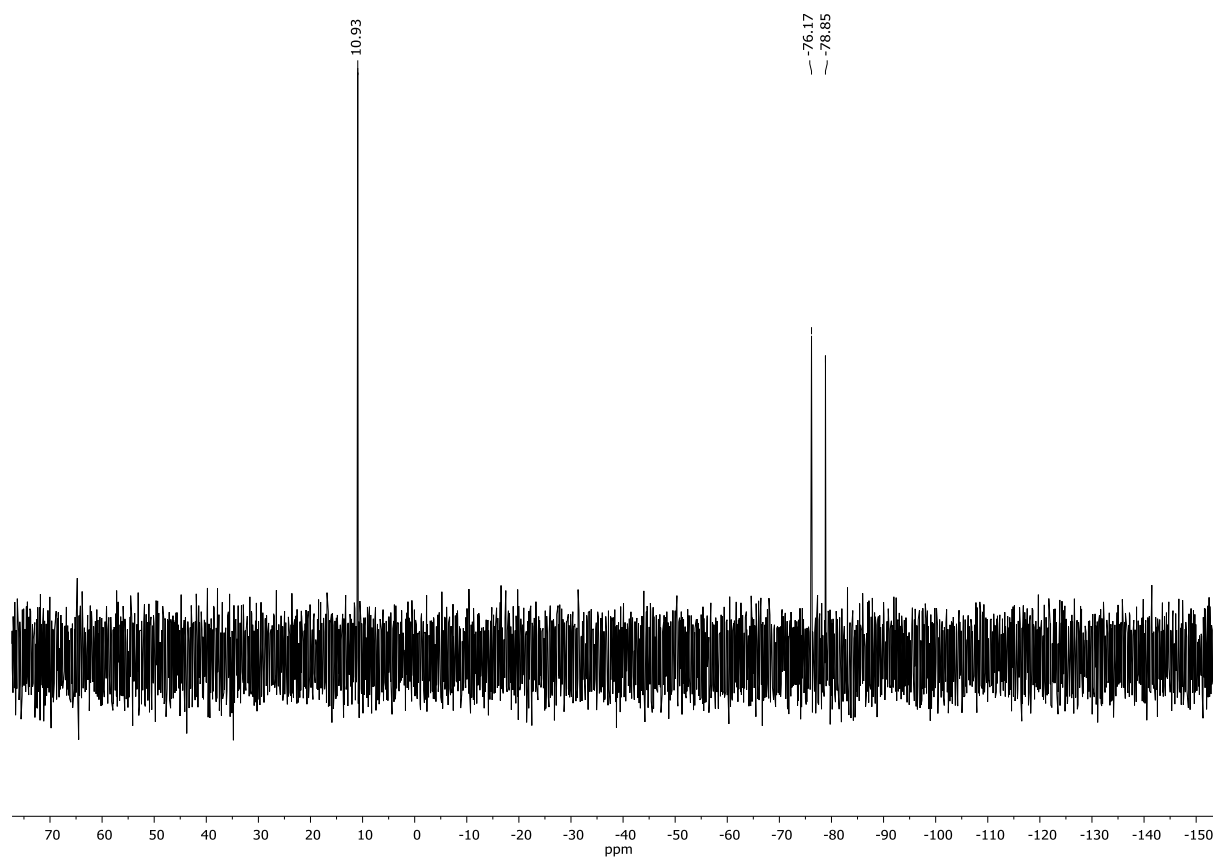


Figure S79 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-4D-a-8OH**.

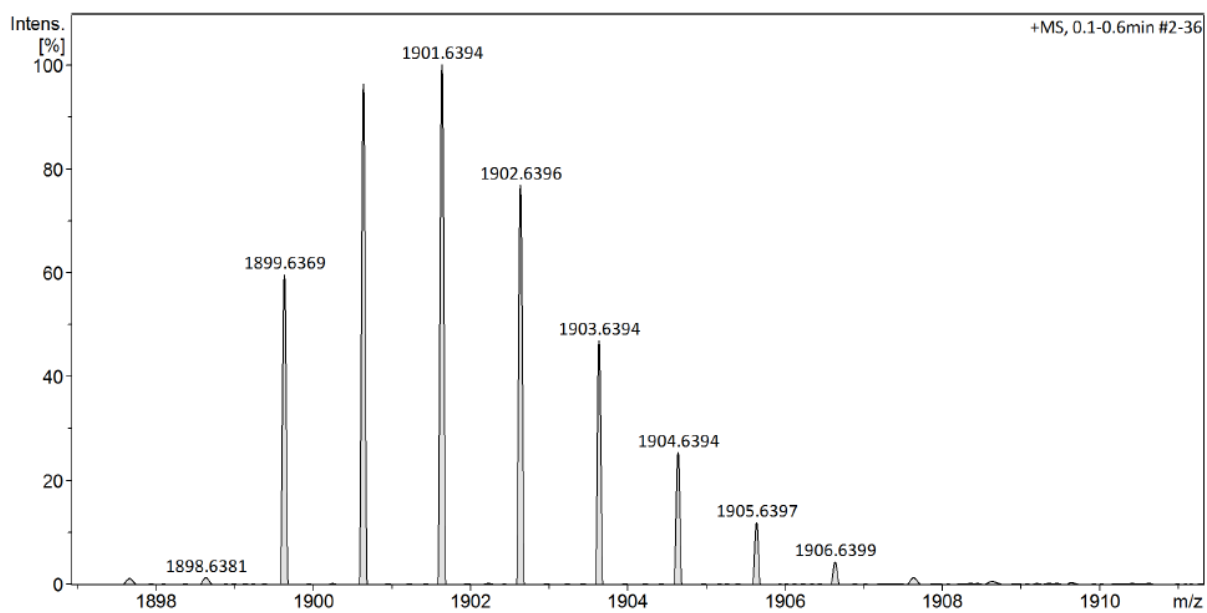
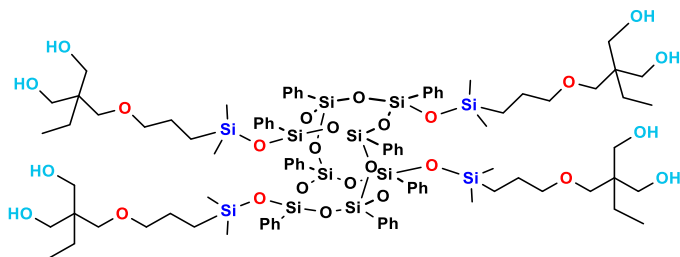


Figure S80 ESI-TOF-MS spectrum of **G1-4D-a-8OH**.

G1-4D-b-8OH



White solid. Isolated Yield 81%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.02$ (s, 24H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.36-0.42 (m, 8H, $-\text{SiCH}_2$), 0.79 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 12H, CH_3-CH_2), 1.20-1.32 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.79-2.80 (m, 8H, $-\text{OH}$), 2.92 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.19 (s, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 3.47-3.53 (m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.59-3.64 (m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 7.13 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 8H, Ph), 7.22-7.25 (m, 9H, Ph), 7.27-7.28 (m, 6H, Ph), 7.34-7.44 (m, 18H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.20$ -0.24 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.63 (CH_3-CH_2), 14.02 ($-\text{SiCH}_2$), 23.07 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 23.22 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 42.72 ($-\text{C}-$), 65.82 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 74.46 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 74.89 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 127.06, 127.64, 128.22-128.63, 130.06, 130.42, 131.60, 133.31, 134.10-135.25 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 11.22$ ($-\text{SiCH}_3$), -75.89 , -78.72 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3406.54 ($-\text{OH}$), 3072.34, 3050.33, 3028.86 (C-H phenyl), 2959.66, 2929.87, 2878.64 (C-H), 1593.43, 1429.56 (C=C phenyl), 1251.53 (Si-C), 1127.07, 1093.38, 1042.07 (Si-O-Si), 997.71 (C-H phenyl).

ESI-TOF-MS: Calcd. for $\text{C}_{92}\text{H}_{140}\text{Na}^+\text{O}_{26}\text{Si}_{12}$: m/z 2019.6756 [$\text{M} + \text{Na}^+$]. Found: 2019.6781.

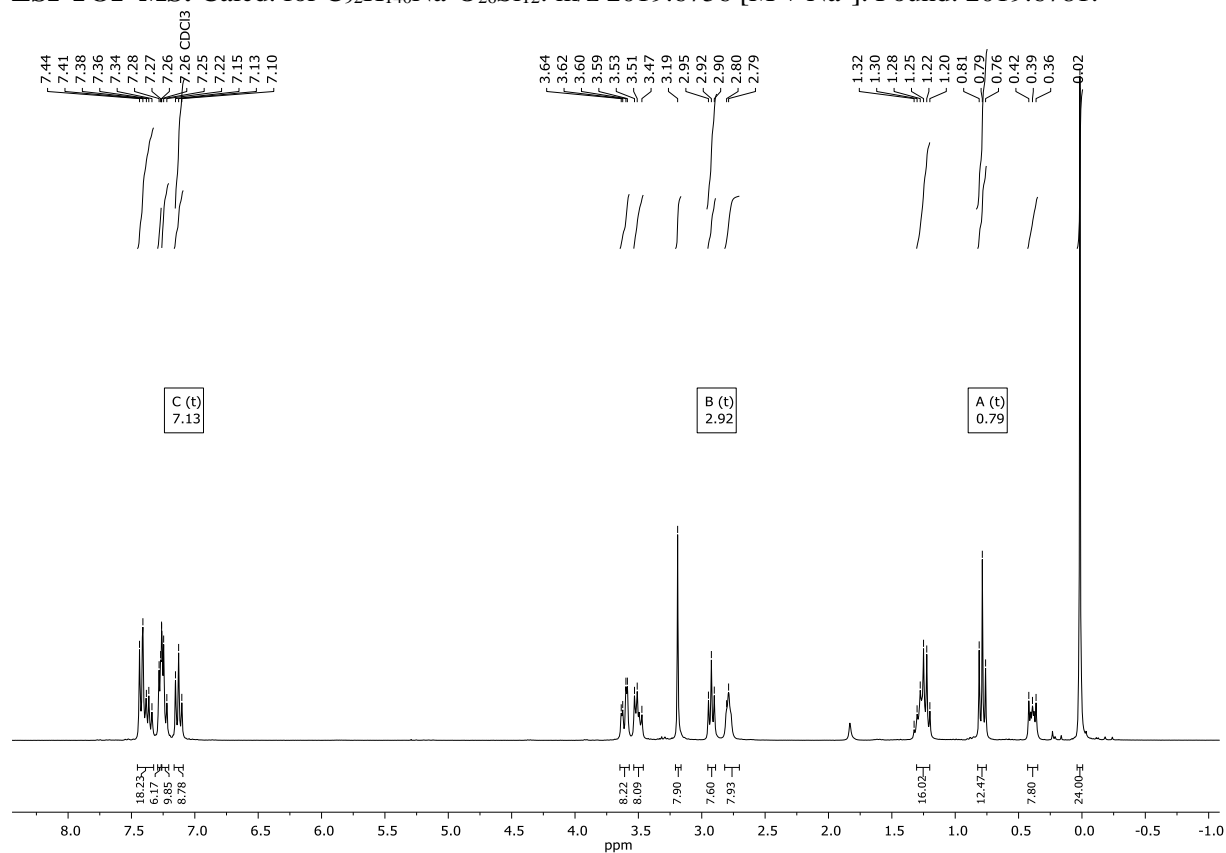


Figure S81 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-4D-b-8OH**.

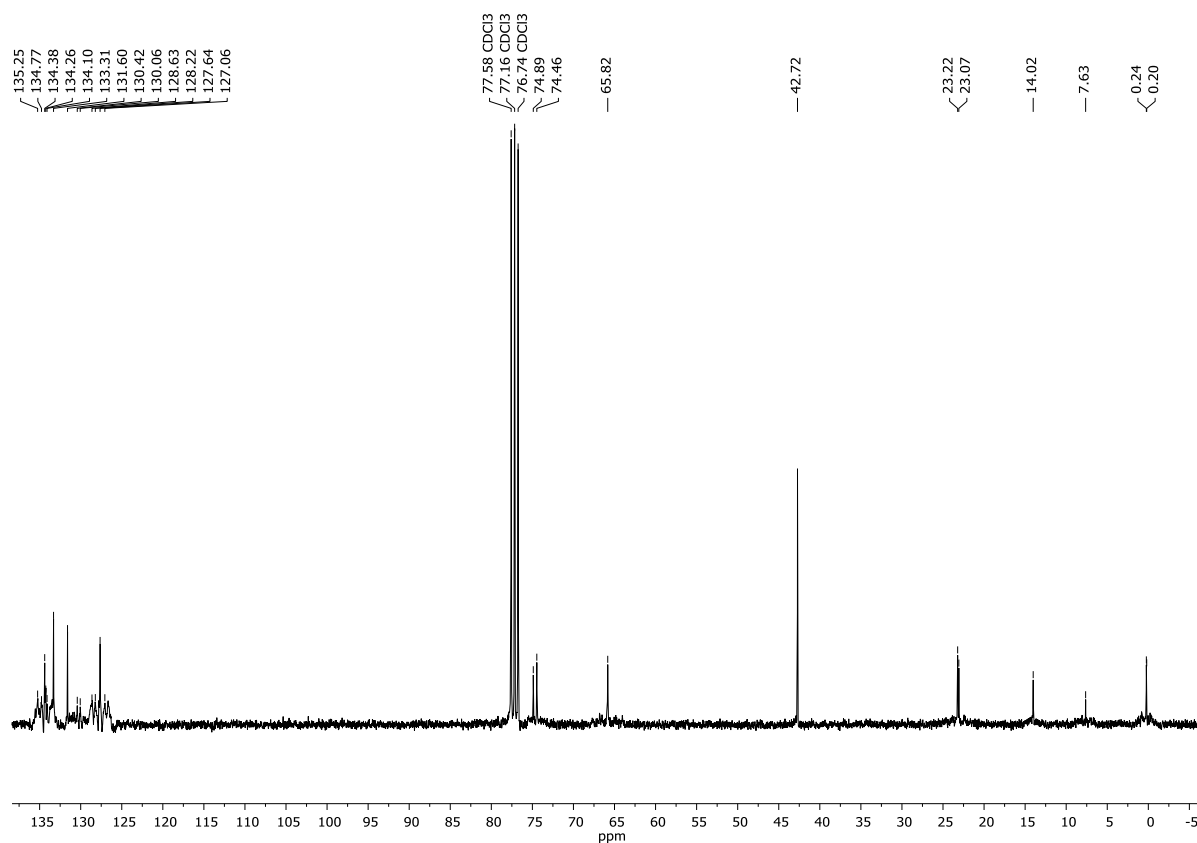


Figure S82 ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-4D-b-8OH.

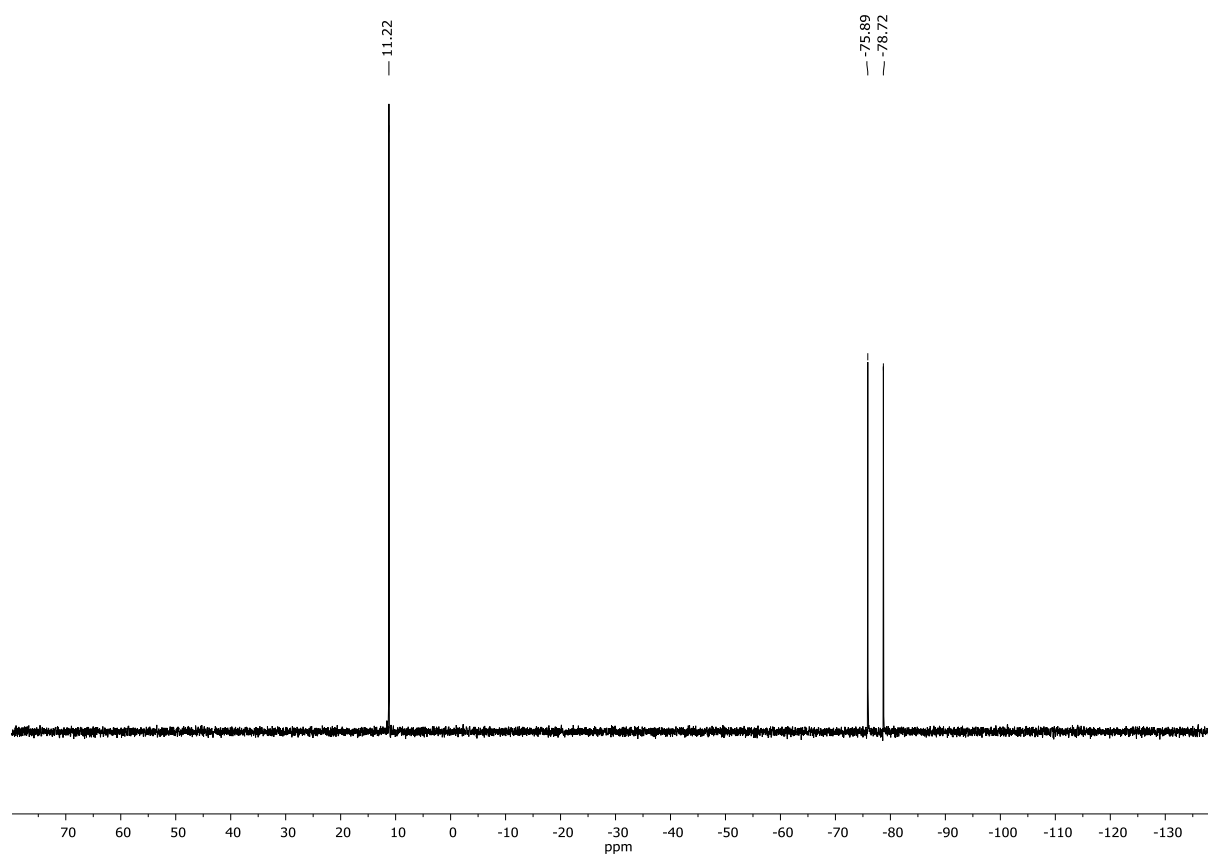


Figure S83 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of G1-4D-b-8OH.

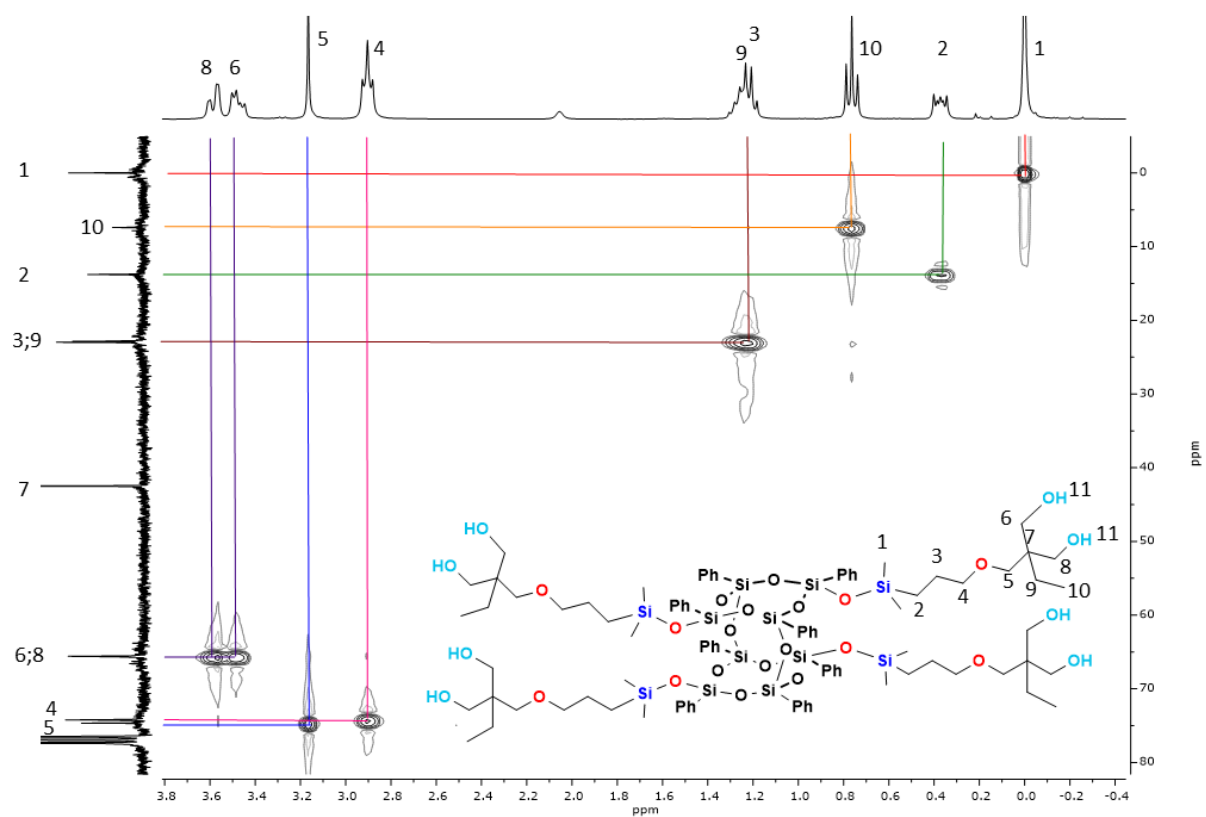


Figure S84 Selected range of ^1H - ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-4D-b-8OH.

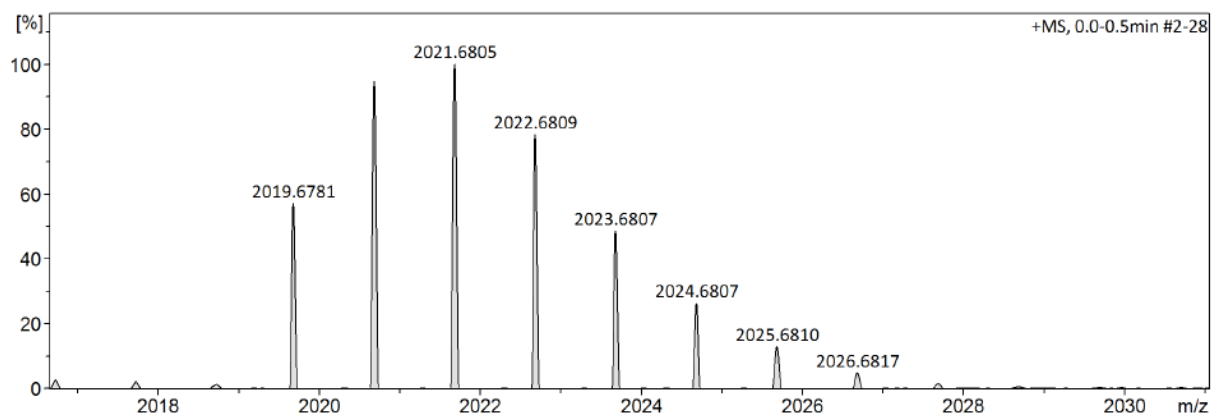
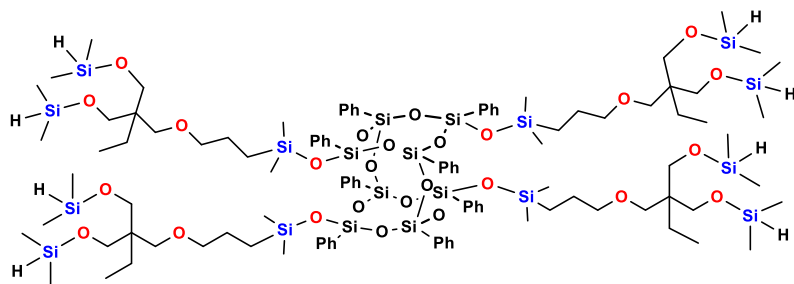


Figure S85 ESI-TOF-MS spectrum of G1-4D-b-8OH.

G1.5-4D-b-8SiH



Waxy solid. Isolated Yield 76%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.02 (s, 24H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.15 (d, $J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz, 48H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 0.38-0.42 (m, 8H, $-\text{SiCH}_2$), 0.77 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 12H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2-$), 1.23-1.29 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.91 (t, $J_{\text{H-H}}=7.0$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 3.00 (s, 8H, $-\text{O-CH}_2\text{-C-}$), 3.38 (s, 16H, $-\text{CH}_2\text{-O-Si-}$), 4.55-4.57 (m, 8H, $-\text{SiH}$), 7.11 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 8H, Ph), 7.22 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 8H, Ph), 7.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 8H, Ph), 7.32-7.38 (m, 8H, Ph), 4.42 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = -1.47 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 0.23 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.67 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 14.11 ($-\text{SiCH}_2$), 21.94 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 23.19 ($-\text{CH}_2-$), 44.20 ($-\text{C-}$), 63.83 ($-\text{CH}_2\text{-O-Si-}$), 69.94 ($-\text{O-CH}_2\text{-C-}$), 74.13 ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), 127.59-127.61, 129.93, 130.32, 131.76, 133.52, 134.33-134.45 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.35 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.37 ($-\text{Si-H}$), -76.04, -78.78 ($-\text{Si-Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3072.63, 3050.98, 3005.68 (C-H phenyl), 2959.12, 2932.34, 2869.80 (C-H), 2111.83 (Si-H), 1593.84, 1429.75 (C=C phenyl), 1250.96 (Si-C), 1128.42, 1050.42, 1042.07 (Si-O-Si), 998.45 (C-H phenyl), 900.95 (Si-H).

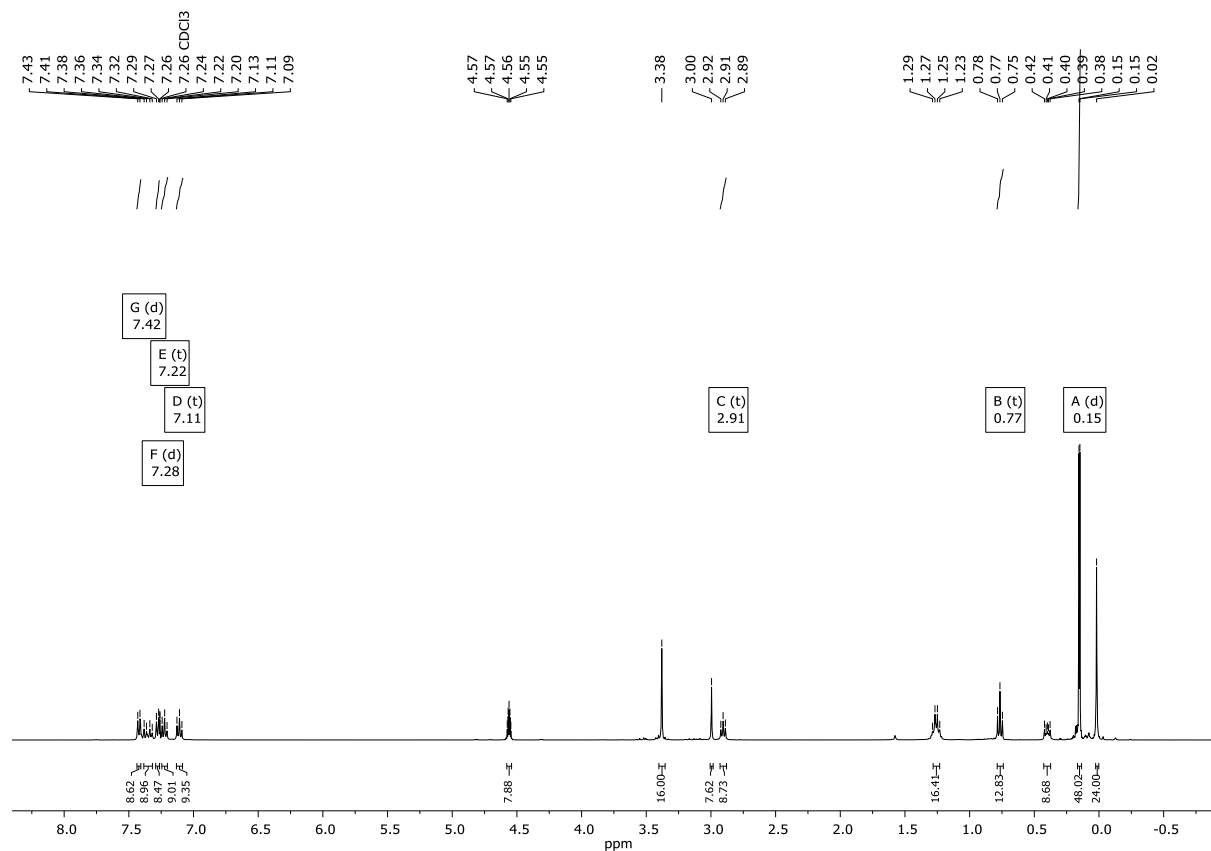


Figure S86 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1.5-4D-b-8SiH.

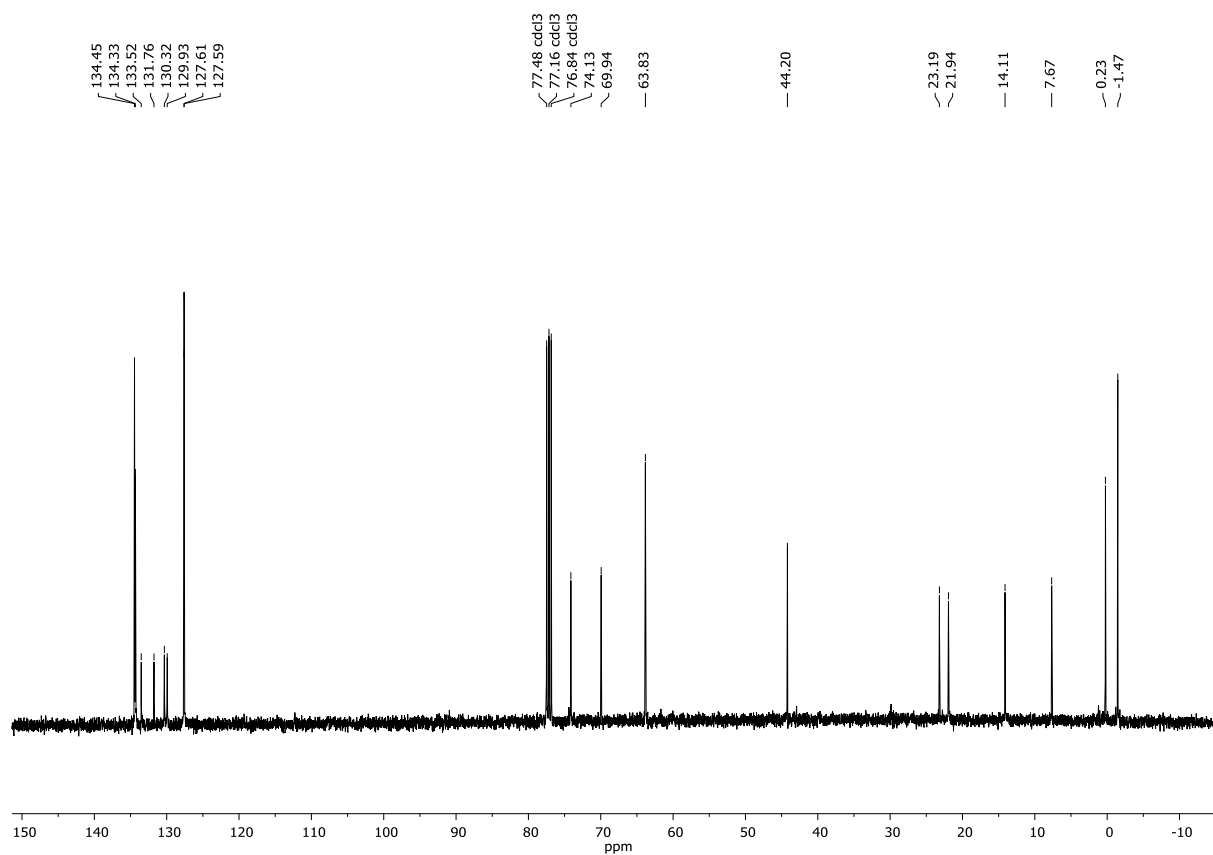


Figure S87 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1.5-4D-b-8SiH**.

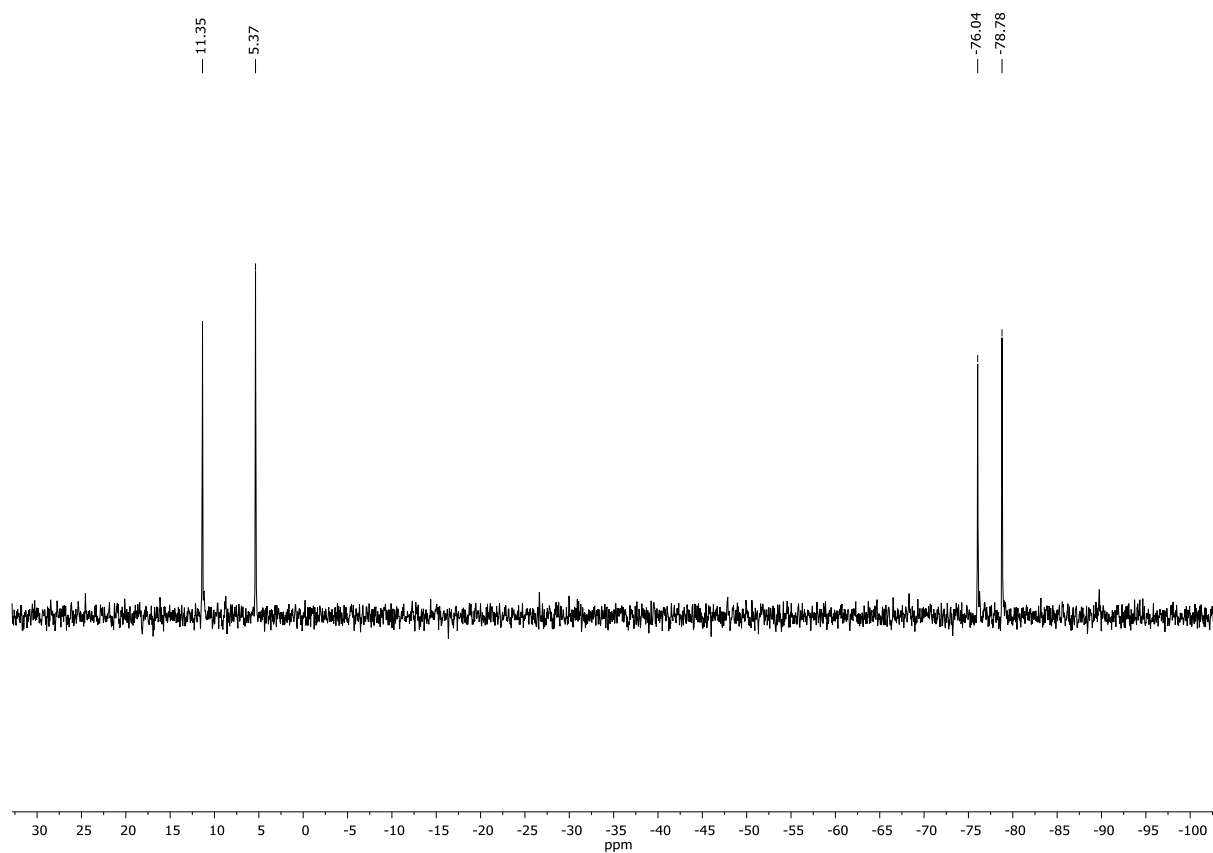
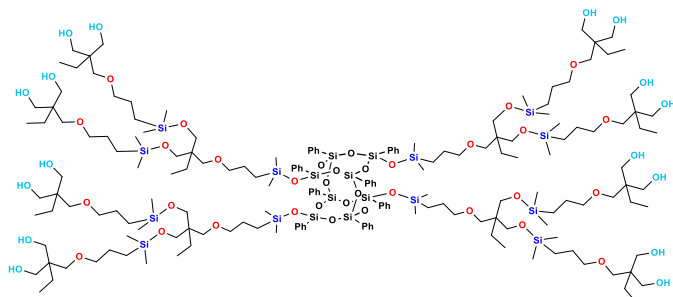


Figure S88 ^{29}Si NMR (79.50 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1.5-4D-b-8SiH**.

G2-4D-b-8b-16OH



Waxy solid. Isolated Yield 20%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.01 (s, -Si(CH₃)₂), 0.05-0.08 (m, -Si(CH₃)₂), 0.36-0.41 (m, -SiCH₂), 0.46-0.54 (m, -SiCH₂), 0.77-0.80 (m, CH₃-CH₂-), 0.81-0.86 (m, CH₃-CH₂-), 1.20-1.33 (m, -CH₂-, -CH₂-CH₃), 1.54-1.64 (m, -CH₂-, -CH₂-CH₃), 2.73 (s, 16H, -OH), 2.92 (t, J_{H-H} = 6.9 Hz, -CH₂-O-), 3.18 (s, -O-CH₂-C-), 3.36-3.38 (m, -CH₂-O-), 3.43 (s, -O-CH₂-C-), 3.47-3.53 (m, -CH₂-OH), 3.58-3.61 (m, -CH₂-OH), 3.69-3.73 (m, -CH₂-OH), 7.12 (t, J_{H-H} = 7.5 Hz, Ph), 7.21-7.25 (m, Ph), 7.27-7.28 (m, Ph), 7.32-7.38 (m, Ph), 7.40-7.43 (Ph).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.24-0.27 (-Si(CH₃)₂), 0.43, 1.32, 1.43 (-Si(CH₃)₂), 7.65-7.68 (CH₃-CH₂), 14.05, 14.30-14.32, 14.42 (-SiCH₂), 23.10 (-CH₂-), 23.29-23.35, 23.46-23.54 (-CH₂-CH₃), 42.74, 42.88 (-C-), 65.91-66.15 (-CH₂-OH), 74.49, 74.65-74.71 (-CH₂-O-), 74.96, 75.17-75.24 (-O-CH₂-C-), 127.65-127.67, 130.07, 130.43, 131.63, 133.33, 134.26, 134.41 (Ph).

²⁹Si NMR (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.22 (-Si(CH₃)₂), 7.46-7.76 (-O-Si(CH₃)₂), -75.90, -78.73 (-Si-Ph).

IR (ATR, cm⁻¹): 3402.77 (-OH), 3072.44, 3050.92 (C-H phenyl), 2957.91, 2928.99, 2878.08 (C-H), 1593.61, 1429.73 (C=C phenyl), 1253.14 (Si-C), 1128.11, 1093.09, 1041.50 (Si-O-Si), 998.17 (C-H phenyl).

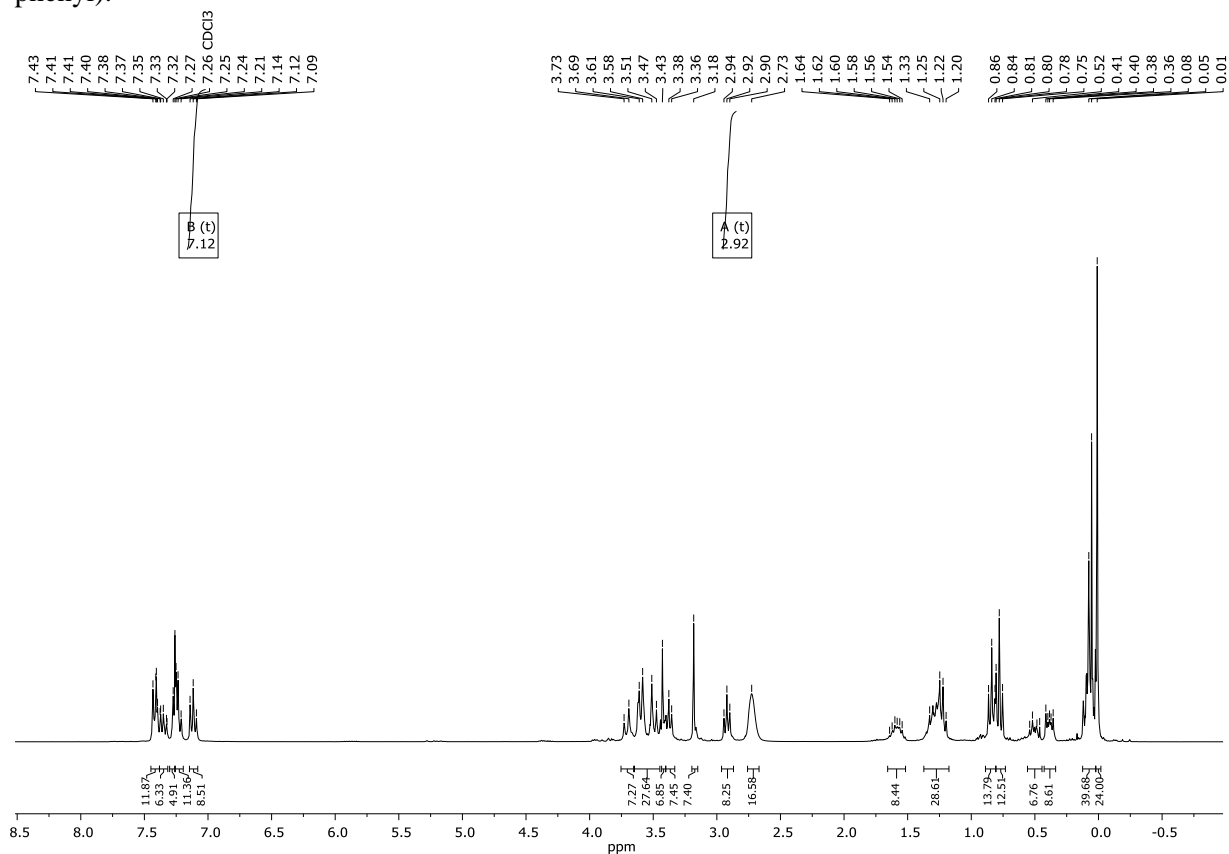


Figure S89 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of G2-4D-b-8b-16OH.

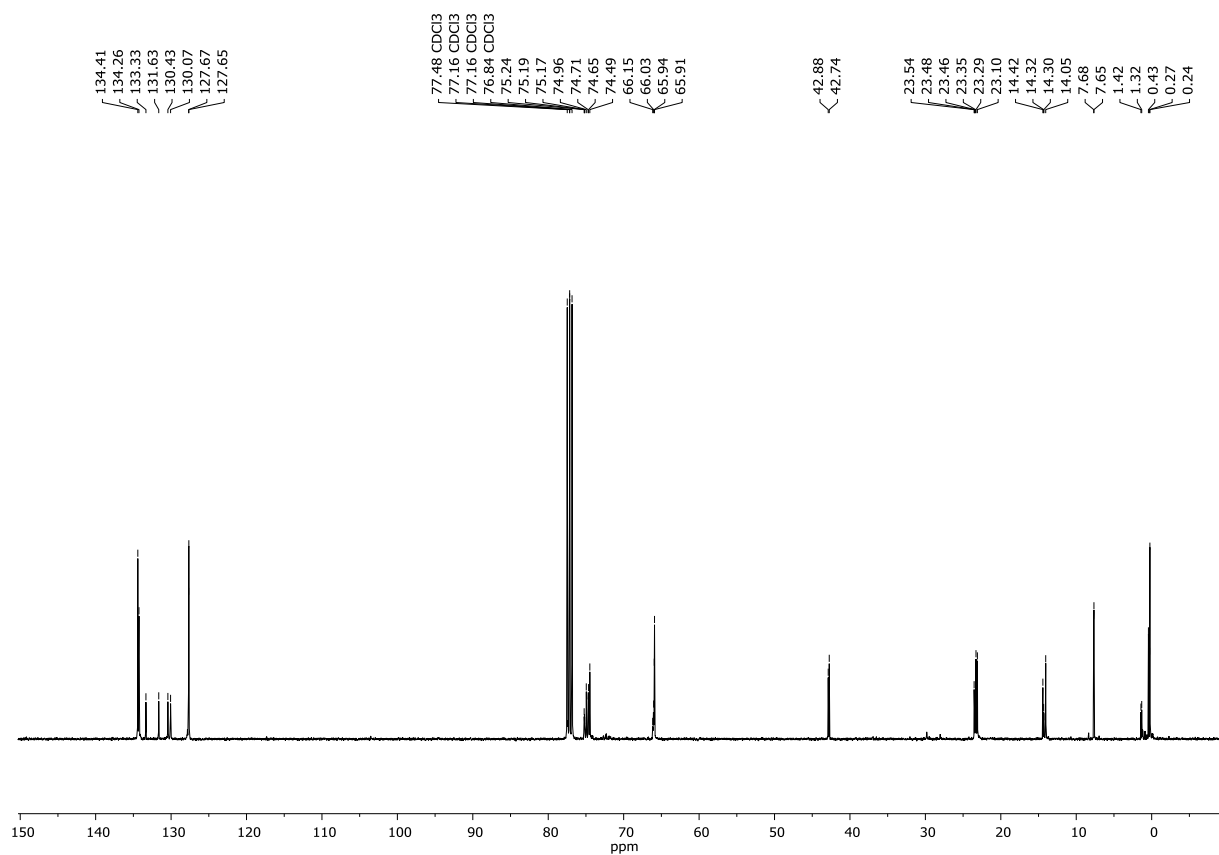


Figure S90 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G2-4D-b-8b-16OH**.

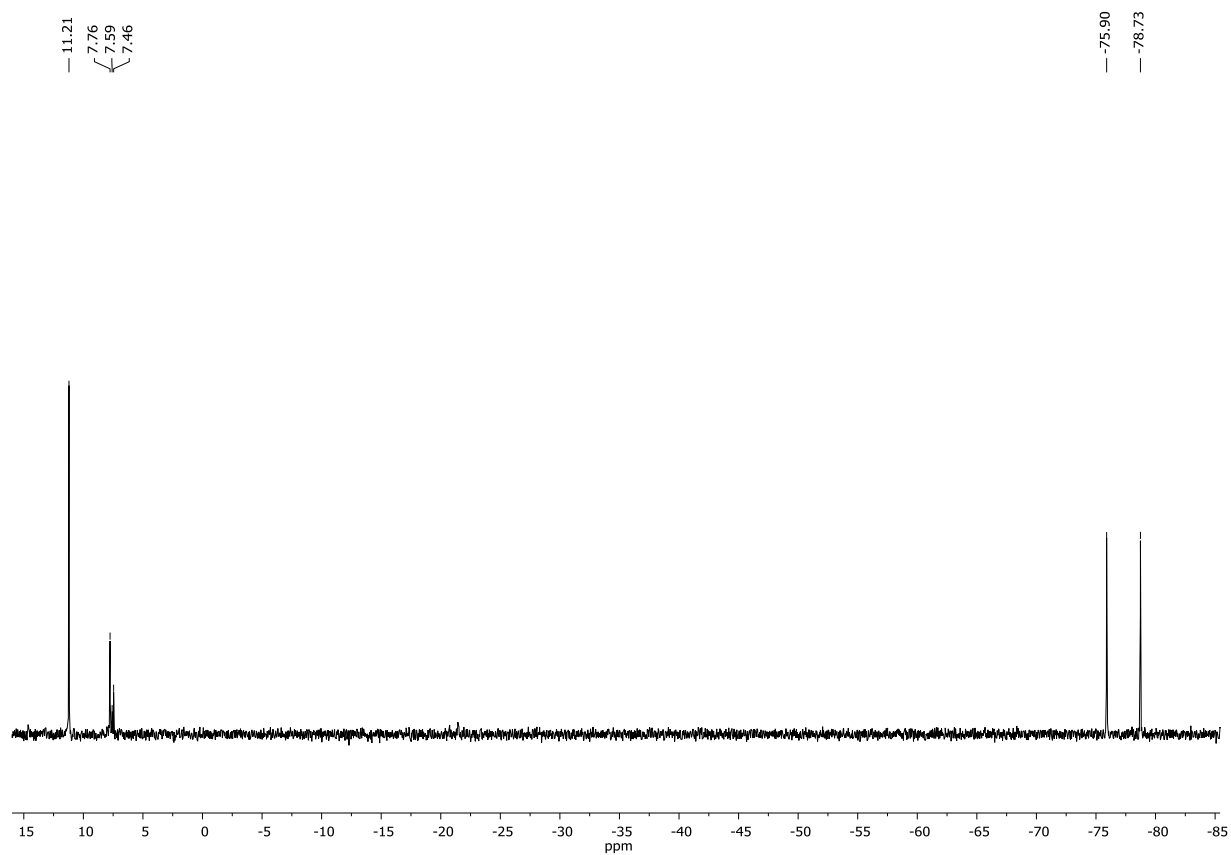
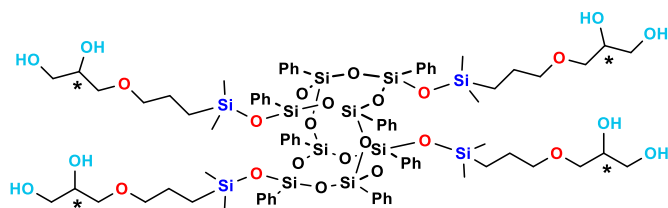


Figure S91 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G2-4D-b-8b-16OH**.

G1-4D-c-8OH



White solid. Isolated Yield 81%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.01 (s, 24H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.38-0.44 (m, 8H, $-\text{SiCH}_2$), 1.29-1.37 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.97-3.02 (m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.25-3.27 (m, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 3.47-3.54 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.60-3.63 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.70-3.74 (m, 4H, $-\text{CH}-\text{OH}$), 7.12 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 8H, Ph), 7.21-7.25 (m, 10H, Ph), 7.27 (m, 4H, Ph), 7.33-7.44 (m, 17H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 0.20 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 13.99 ($-\text{SiCH}_2$), 23.10 ($-\text{CH}_2-$), 64.13 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 70.67 ($-\text{CH}-\text{OH}$), 72.13 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 74.23 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 127.64, 130.05, 130.41, 131.60, 133.32, 134.24-134.39 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.21 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -75.88, -78.75 ($-\text{Si}-\text{Ph}$).

IR (ATR, cm^{-1}): 3406.54 ($-\text{OH}$), 3072.34, 3050.33, 3028.86 (C-H phenyl), 2959.66, 2929.87, 2878.64 (C-H), 1593.43, 1429.56 (C=C phenyl), 1251.53 (Si-C), 1127.07, 1093.38, 1042.07 (Si-O-Si), 997.71 (C-H phenyl).

Analytical data are consistent with the literature⁶ though the assignments of resonance lines in $^{13}\text{C NMR}$ are different than the reported one (based on the results of $^1\text{H}-^{13}\text{C HSQC}$).

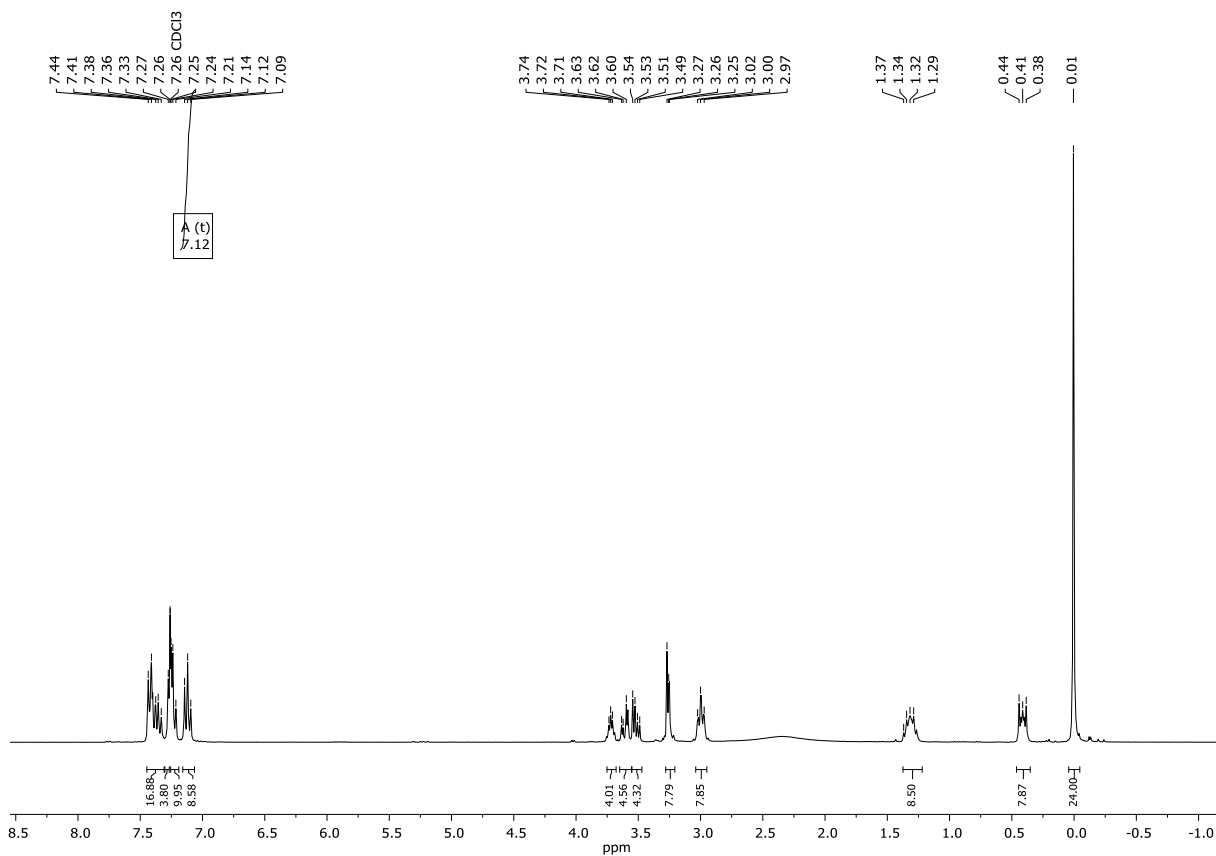


Figure S92 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectrum of G1-4D-c-8OH.

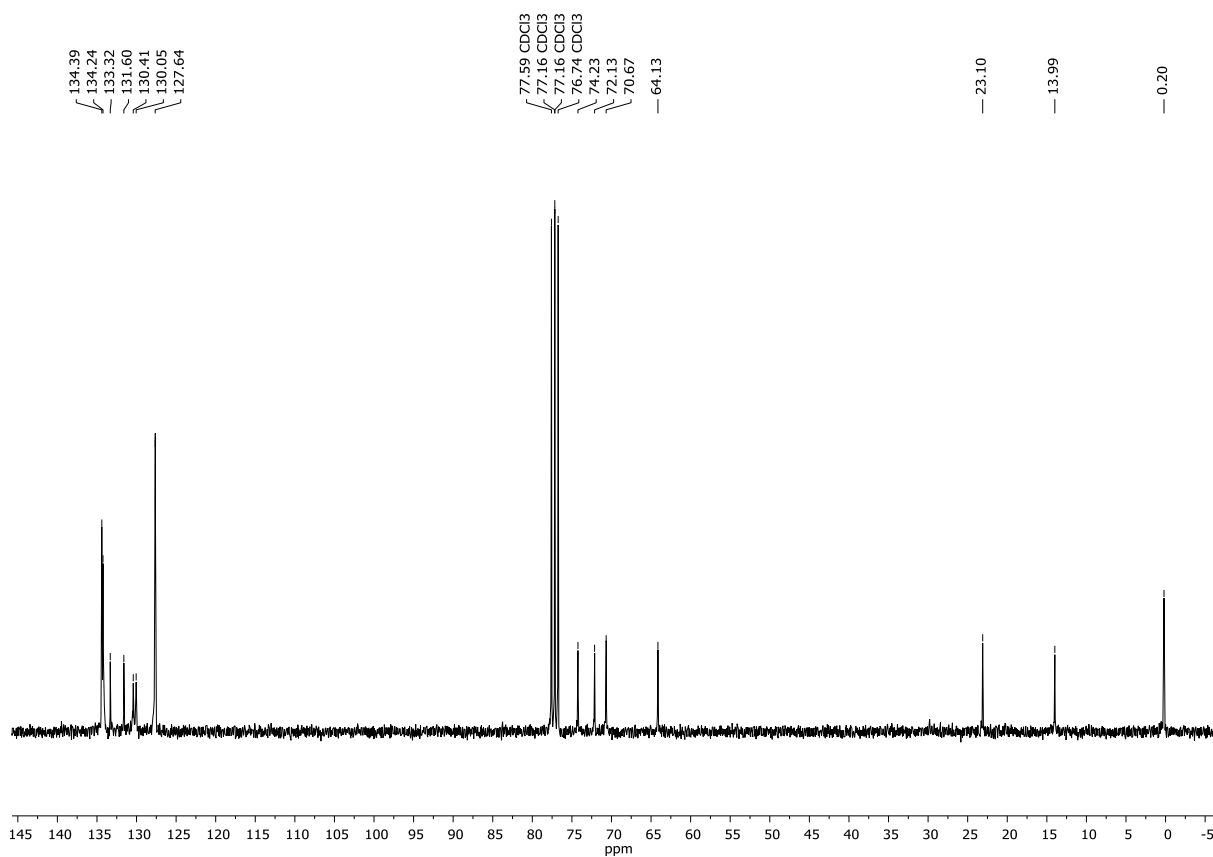


Figure S93 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-4D-c-8OH**.

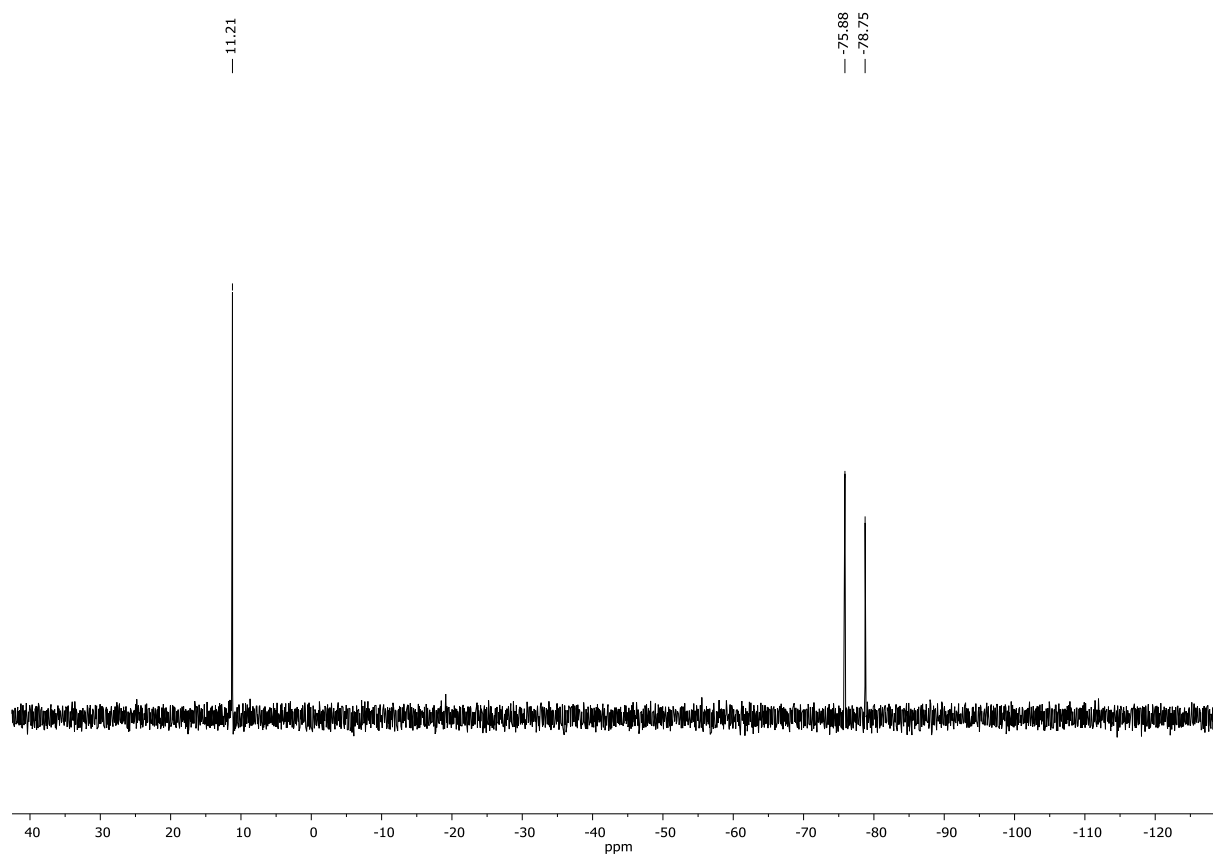


Figure S94 ²⁹Si NMR (79.50 MHz, CDCl₃) spectrum of **G1-4D-c-8OH**.

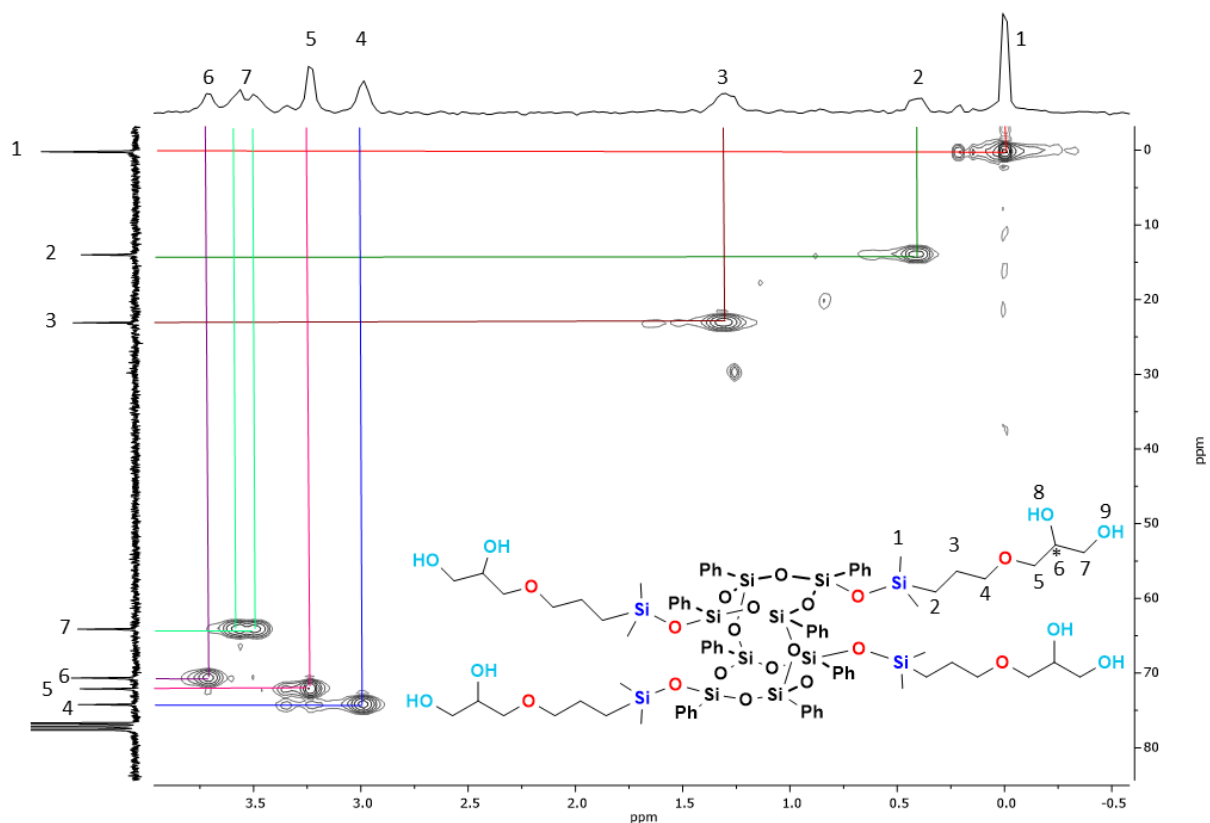


Figure S95 Selected range of ^1H — ^{13}C HSQC (300 MHz, 75.5 MHz, CDCl_3) spectrum of **G1-4D-c-8OH**.

8. References

- (1) Mituła, K.; Duszczyk, J.; Brząkański, D.; Dudziec, B.; Kubicki, M.; Marciniak, B. Tetra-Functional Double-Decker Silsesquioxanes as Anchors for Reactive Functional Groups and Potential Synthons for Hybrid Materials. *Chemical Communications* **2017**, 53 (75), 10370–10373.
- (2) Brząkański, D.; Walczak, M.; Duszczyk, J.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Chlorine-Free Catalytic Formation of Silsesquioxanes with Si-OH and Si-OR Functional Groups. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018 (45), 4905–4910.
- (3) Xia, S.; Shen, Y.; Zhou, Y.; Yao, P.; Liu, Q.; Deng, B. Biodegradable Multiblock Copolymers Containing Poly[(3-Hydroxybutyrate)-Co-(3-Hydroxyvalerate)], Poly(ϵ -Caprolactone) and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Synthesis, Characterization and Tensile Property. *Colloid and Polymer Science* **2018**, 296, 1667–1677.
- (4) Walczak, M.; Franczyk, A.; Marciniak, B. Synthesis of Monofunctionalized Silsesquioxanes (RSiMe₂O)(IBu)₇Si₈O₁₂ via Alkene Hydrosilylation. *Chemistry - An Asian Journal* **2018**, 13 (2), 181–186.
- (5) Władczyn, A.; Gągor, A.; Ślepokura, K.; John, Ł. Hydroxyalkyl-Substituted Double-Decker Silsesquioxanes: Effective Separation of Cis and Trans Isomers. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2022**, 9 (16), 3999–4008.
- (6) Duszczyk, J.; Mituła, K.; Januszewski, R.; Żak, P.; Dudziec, B.; Marciniak, B. Highly Efficient Route for the Synthesis of a Novel Generation of Tetraorganofunctional Double-Decker Type of Silsesquioxanes. *ChemCatChem* **2019**, 11 (3), 1086–1091.