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 izobutylowymi i fenylowymi 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 poliolowymi (**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 pożądanych związków 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 geneneracji 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 poliolowych 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 nieznanych 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, nieznanych do tej pory związków łączących naturę dendrymerów i silseskwioksanów typu T_8 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.