

## Multifunkcyjne silseskwioxany jako reaktywne bloki budulcowe do syntezy zaawansowanych molekularnych oraz makromolekularnych hybrydowych związków

### Cel badań

Celem projektu jest opracowanie metod syntezy nowych alkenylo-funkcyjnych silseskwioxanów na drodze reakcji hydrosililowania wiązań potrójnych węgiel-węgiel ( $C\equiv C$ ), oraz dalsza modyfikacja otrzymanych związków z wykorzystaniem reakcji sprzęgania z użyciem kompleksów palladu.

Silseskwioxany to dobrze zdefiniowane, nanostrukturalne, organiczno-nieorganiczne związki chemiczne, które znajdują szerokie zastosowanie w wielu obszarach nauki oraz przemysłu. Łatwość ich funkcjonalizacji na drodze różnego typu procesów katalitycznych (m.in. reakcji hydrosililowania, sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej i innych) sprawia, że zainteresowanie nimi ciągle rośnie. Dowodem na to jest stale zwiększająca się liczba publikacji naukowych oraz patentów im poświęconych (4740 publikacji, 27392 patentów, Scopus dn. 29.11.2017).

Spośród szerokiej palety funkcyjnych pochodnych silseskwioxanów, dużym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszą się alkenylo-funkcyjne silseskwioxany. Pochodne te zastosowane zostały m.in. w syntezie biomateriałów, ciekłych kryształów, ogniw paliwowych jak również organicznych (OLED) oraz polimerowych (PLED) diod emitujących światło. Dowiedziono że wprowadzenie cząsteczek silseskwioxanów do wysokosprężonych struktur czy polimerów wpływa korzystnie na finalne właściwości materiałów, poprawiając stabilność oraz jasność ich koloru, zwiększając wydajność kwantową oraz odporność mechaniczną i termiczną. Nie bez znaczenia jest również fakt, że krzemowo-tlenowy rdzeń cząsteczek silseskwioxanów jest biokompatybilny oraz nietoksyczny. Dzięki odpowiedniemu doborowi fragmentów alkenylowych możliwe jest otrzymanie związków znajdujących zastosowanie w medycynie i farmacji.

Wszystko to sprawia, że opracowanie metod syntezy nowych alkenylo-funkcyjnych silseskwioxanów jest wysoce pożądane.

### Badania realizowane w projekcie

W ramach niniejszego projektu planowane jest opracowanie efektywnych oraz selektywnych metod syntezy nowych alkenylo-funkcyjnych silseskwioxanów z różnymi, reaktywnymi grupami funkcyjnymi, które pozwolą na ich dalszą modyfikację na drodze reakcji Hecka, Suzuki oraz Sonogashiry.

Procesy syntezy alkenylo-funkcyjnych silseskwioxanów prowadzone będą na drodze reakcji hydrosililowania symetrycznie i niesymetrycznie dwupodstawionych alkinów jak również 1,4-dwupodstawionych 1,3-butadienów mono- $((HSiMe_2O)R_7Si_8O_{12})$  oraz tri(dimetylowodorosiloksy)silseskwioxanem  $((HSiMe_2O)_3R_7Si_7O_9)$  (gdzie  $R = i-Bu, i-Oct, Ph$ ), jak również oktaodorosferokrzemianem  $((HSiMe_2O)_8Si_8O_{12})$ . W kolejnym etapie prac wybrane z otrzymanych związków poddane zostaną modyfikacji na drodze reakcji sprzęgania z użyciem kompleksów palladu.

Otrzymane struktury stanowią będą unikalne, multifunkcyjne bloki budulcowe, charakteryzujące się ciekawymi fizyko-chemicznymi właściwościami, które znajdą zastosowanie w syntezie molekularnych oraz makromolekularnych wysoce zaawansowanych układów hybrydowych.

### Powody podjęcia tematyki badawczej

Z uwagi na brak bądź znikome doniesienia literaturowe dotyczące syntezy nienasyconych pochodnych silseskwioxanów na drodze reakcji hydrosililowania oraz optymalizacji procesu jak również dalszej modyfikacji otrzymanych molekuł, wysoce uzasadnione wydaje się być podejmowanie tematyki badawczej mającej na celu syntezę oraz modyfikację tych związków.

Otrzymanie w prosty, wysokowydajny i selektywny sposób nowych, multifunkcjonalizowanych pochodnych silseskwioxanów stanowiło będzie przełom w chemii silseskwioxanów, a tym samym będzie miało kluczowe znaczenie w syntezie i projektowaniu nowych materiałów.

Zastosowanie tak szerokiego spektrum funkcjonalizowanych reagentów różniących się znacznie strukturą, właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi pozwoli kompleksowo zbadać proces hydrosililowania wiązań potrójnych  $C\equiv C$ , zoptymalizować warunki jego prowadzenia oraz zidentyfikować czynniki wpływające na jego przebieg. Ponadto, funkcjonalizacja otrzymanych produktów w oparciu o procesy sprzęgania na palladzie pozwoli na otrzymanie nowych rodzin alkenylo-funkcyjnych silseskwioxanów o unikalnych strukturach i właściwościach.

Niniejszy projekt wpisuje się w istotne znaczenie chemii podstawowej, w szczególności katalizy i chemii materiałowej (problem otrzymywania z wysoką selektywnością i wydajnością funkcjonalizowanych prekursorów do syntezy nowych materiałów) i stanowi istotne dopełnienie dotychczas znanej wiedzy na temat reaktywności wiązań potrójnych C-C w procesie hydrosililowania oraz funkcjonalizacji otrzymanych związków na drodze reakcji sprzęgania z użyciem kompleksów palladu.