

Synteza i charakterystyka nienasyconych poliedrycznych silseskwioksanów i sferokrzemianów na drodze przemian katalitycznych

Celem naukowym przygotowywanej rozprawy doktorskiej jest opracowanie metod syntezy nowych alkenylo-funkcyjnych pochodnych silseskwioksanów (POSS – polyhedral oligomeric silsesquioxanes) oraz sferokrzemianu na drodze reakcji hydrosililowania wiązań potrójnych węgiel-węgiel ($C\equiv C$), w cząsteczkach alkinów oraz 1,4-dwupodstawionych 1,3-butadiynów oraz dalsza modyfikacja otrzymanych związków z wykorzystaniem reakcji sprzęgania z użyciem kompleksów palladu. Ponadto, zakłada się opracowanie zrównoważonych, „zielonych” procesów hydrosililowania alkinów silseskwioksanem $(HSiMe_2O)(i-Bu)_7Si_8O_{12}$ prowadzonych z zastosowaniem heterogenicznych/heterogenizowanych katalizatorów i/lub nadkrytycznego CO_2 ($scCO_2$) jako medium reakcji.

Poliedryczne, oligomeryczne silseskwioksany 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 substytucji nukleofilowej, kondensacji, 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 (5240 publikacji, 29456 patentów, dane z bazy Scopus z 17.02.2019).

Spośród szerokiej palety możliwych do otrzymania pochodnych silseskwioksanów, dużym zainteresowaniem cieszą się alkenylo-funkcyjne silseskwioksany. Związki te zawierają bowiem w swych cząsteczkach zarówno nienasycone wiązanie $C=C$, jak również reaktywne, zdolne do dalszej modyfikacji grupy funkcyjne. Pochodne te znalazły zastosowanie m.in. w syntezie biomateriałów, ciekłych kryształów, ogniw paliwowych jak również organicznych (OLED) oraz polimerowych (PLED) diod emitujących światło. Dowiedziono, że wprowadzenie cząsteczek silseskwioksanów 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 silseskwioksanów jest biokompatybilny oraz nietoksyczny. Dzięki odpowiedniemu doborowi fragmentów alkenylowych możliwe jest otrzymanie związków znajdujących zastosowanie w medycynie i farmacji. Wszystko to sprawia, że skala syntezy alkenylo-funkcyjnych pochodnych silseskwioksanów z roku na rok rośnie, a opracowanie nowych metod syntezy tych związków jest wysoce pożądane.

Realizacja badań w ramach pracy doktorskiej zakłada opracowanie efektywnych oraz selektywnych metod syntezy nowych alkenylo-funkcyjnych pochodnych silseskwioksanów oraz sferokrzemianu z różnymi, reaktywnymi grupami funkcyjnymi, które pozwolą na ich dalszą modyfikację na drodze reakcji Hecka, Suzukiego oraz Sonogashiry. Ponadto, planuje się opracowanie protokołów syntezy tych związków opartych na zastosowaniu katalizatorów heterogenicznych oraz/lub nadkrytycznego CO_2 .

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. Dodatkowo, opracowane w oparciu o procesy hydrosililowania prowadzone z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych i/lub $scCO_2$, protokoły syntezy alkenylo-funkcyjnych pochodnych silseskwioksanów pozwolą na eliminację użycia rozpuszczalników organicznych, recykling katalizatorów oraz łatwą izolację otrzymanych produktów.

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

Otrzymanie w prosty, wysokowydajny i selektywny sposób nowych, multifunkcyjnych pochodnych silseskwioksanów stanowiło będzie przełom w chemii silseskwioksanów, 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-silseskwioksanów 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, recykling katalizatorów, obniżenie kosztów procesu) i stanowi istotne dopełnienie dotychczas znanej wiedzy na temat reaktywności wiązań potrójnych $C\equiv C$ w procesie hydrosililowania oraz funkcjonalizacji otrzymanych związków na drodze reakcji sprzęgania z użyciem kompleksów palladu.