

Makrocząsteczki o rozgałęzionej strukturze, szczególnie szczotki polimerowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom w porównaniu do ich liniowych odpowiedników, mają szereg potencjalnych zastosowań biomedycznych. Jednakże kluczowym problemem z którym zmagają się naukowcy w kontekście syntezy funkcjonalnych struktur, są koszty syntezy generowane poprzez konieczność uzyskiwania ultraczystych produktów, w związku z czym poszukiwane są efektywne i za razem proste metody, w układach reakcyjnych przyjaznych środowisku, z wykorzystaniem biokompatybilnych substratów pochodzenia naturalnego. Kolejnym istotnym zagadnieniem jest synteza precyzyjnie zdefiniowanych struktur polimerowych charakteryzujących się predeterminowaną strukturą oraz ściśle określonymi właściwościami, co jest nieodłącznym elementem w zastosowaniach biomedycznych.

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) stanowi jedną z wszechstronnie stosowanych metod polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP). Istotą ATRP jest uzyskanie równowagi między propagującymi rodnikami o niskim stężeniu a przeważającą ilością nieaktywnych łańcuchów polimerowych. W porównaniu do konwencjonalnej polimeryzacji wolnorodnikowej etap generowania rodników jest odwracalny i opiera się o dynamiczny mechanizm redoks. Ponadto, polimery i biopolimery wytwarzane techniką ATRP charakteryzują się wąskim rozrzutem mas cząsteczkowych (MWD) i kontrolą nad ich masami cząsteczkowymi (MW). Co więcej, metoda ta umożliwi lokalne wbudowanie grup funkcyjnych i syntezę dobrze zdefiniowanych hybrydowych kompozytów. Technika ta miała istotny wpływ na rozwój różnych dziedzin biotechnologii, głównie ze względu na jej szerokie zastosowanie w przygotowywaniu biomateriałów, których kluczowymi elementami składowymi są polimery. Zastosowanie ATRP umożliwi kontrolowanie topologii związków wielkocząsteczkowych i uzyskiwanie różnych struktur, od łańcuchów liniowych, gwiazd, struktur cyklicznych, grzebieni i szczotek, aż po regularne sieci polimerowe. Technika ta umożliwi również wytwarzanie polimerów o kontrolowanym składzie, takich jak kopolimery blokowe, szczepione, gradientowe i naprzemienne.

Technika ATRP w połączeniu z podejściem „core-first” jest szczególnie korzystna w syntezie polimerów o zróżnicowanej architekturze z wykorzystaniem polifenoli pochodzenia naturalnego. Metoda „core-first” wykorzystuje substraty zawierające w swojej strukturze wiele funkcjonalnych grup hydroksylowych podatnych na modyfikację w celu wprowadzenia odpowiedniego inicjatora – atom halogenowca w syntezie ATRP. Trokserutyna, jako polifenol jest doskonałym kandydatem do prostej modyfikacji polimerami za pomocą techniki ATRP w połączeniu z podejściem „core-first”.

Zasadniczym celem niniejszego projektu badawczego jest optymalizacja syntezy nowatorskich szczoteczek polimerowych reagujących na bodźce zewnętrzne stosując techniki ATRP oparte na ciągłej regeneracji kompleksu katalizatora, począwszy od metody z regeneracją aktywatorów w wyniku przeniesienia elektronu i aktywacją pomocniczą (SARA) ATRP z metaliczną miedzią w roli czynnika redukującego prowadzoną w środowisku organicznym, przechodząc do bardziej przyjaznego środowiska medium reakcyjnego – miniemulsji, z zastosowaniem techniki z regeneracją aktywatorów w skutek przeniesienia elektronu z dodatkowo wprowadzonego czynnika redukującego (ARGET) ATRP oraz z regeneracją kompleksu katalitycznego za sprawą bodźców zewnętrznych – indukowaną ultradźwiękami ATRP (sono-ATRP), w której pod wpływem działania fal ultradźwiękowych w środowisku wodnym powstają rodniki hydroksylowe będące czynnikiem prowadzącym do regeneracji Cu(I), bez konieczności wprowadzania jakiegokolwiek dodatkowego związku chemicznego, co czyni tę technikę wyjątkowo czystą w kontekście do aktualnego stanu wiedzy w zakresie ATRP ze zredukowaną ilością katalizatora.

Realizacja niniejszego projektu opiera się w szczególności na analizie kinetyki elektrochemicznego procesu katalitycznego (EC') podczas redukcji zregenerowanego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w obecności otrzymanego makroinicjatora ATRP opartego o strukturę trokserutyny (Trox-Br_{20}), a następnie na szczegółowym poznaniu mechanizmu i kinetyki procesów polimeryzacji stosując uzyskaną bromowaną strukturę makroinicjatora. W powiązaniu z innowacyjnością syntetyzowanego biopolimeru i dostarczeniem nowych informacji związanych z mechanizmem i kinetyką przeprowadzonych reakcji, realizacja przedstawionego projektu z pewnością istotnie wpłynie na rozwój ważnej dziedziny naukowej, takiej jak Chemia Polimerów, Biopolimerów będąca częścią domeny badań naukowych ST – Nauki Ścisłe i Techniczne.

Zakłada się, iż uzyskane szczotki polimerowe z rdzeniem trokserutyny będą zapewniać kontrolę przepływu substancji w związku z wrażliwością na zmiany pH powiązaną bezpośrednio z obecnością anionowych segmentów poli(kwasu akrylowego) (PAA) oraz kationowych łańcuchów bocznych poli(metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylowego) (PDMAEMA). Dodatkowym atutem jest nietoksyczność i biokompatybilność zsyntezowanych makrocząsteczek, co niewątpliwie pozwala na szerokie potencjalne zastosowanie w medycynie jako wrażliwe na bodźce nośniki leków. Biorąc pod uwagę działanie osłaniające trokserutyny wobec ścian naczyń krwionośnych, zmodyfikowanie niniejszej struktury może poprawić jej właściwości lub być nośnikiem dla tej struktury.