

Techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) są obecnie jednymi z najbardziej wpływowych rozwiązań w zakresie otrzymywania precyzyjnie zdefiniowanych polimerów o określonej strukturze i specjalistycznym przeznaczeniu oraz szerokim zakresie potencjalnych zastosowań przemysłowych [1]. Metody te w połączeniu z podejściem „core-first” są szczególnie uprzywilejowane przy otrzymywaniu polimerów o rozgałęzionej architekturze. Fenomen tych metod wiąże się z doskonałą kontrolą nad masą cząsteczkową (MW), niską dyspersyjnością (MWD) otrzymywanych polimerów oraz możliwością włączenia funkcjonalności w określonym miejscu makrocząsteczki [2, 3]. Przełomem w ATRP było opracowanie technik regeneracji kompleksu katalitycznego, obniżając stężenie katalizatora do poziomu ppm. W podejściach ATRP z niskim stężeniem katalizatora regeneracja aktywatora następuje poprzez zastosowanie chemicznego środka redukującego lub czynnika zewnętrznego [4]. Oprócz tych licznych zalet ATRP, nowoczesne podejścia w syntezie polimerów poszukują łatwych, biokompatybilnych, ekonomicznych i przyjaznych dla środowiska rozwiązań w procesach polimeryzacji do zastosowań multidyscyplinarnych, dlatego wykorzystanie reagentów pochodzenia naturalnego, w szczególności o unikalnych właściwościach, przyciąga coraz większą uwagę w naukach o polimerach.

Odpowiadając na wspomniane wyżej potrzeby wybrano szeroko rozpowszechnioną biocząsteczkę - witaminę B<sub>2</sub>, która ma służyć jako uniwersalna i ekonomiczna siła napędowa do syntezy szerokiej gamy polimerów z wykorzystaniem różnych metod ATRP. Dlatego głównym celem projektu jest zastosowanie ryboflawiny (witaminy B<sub>2</sub>) jako substratu pochodzenia naturalnego do stworzenia wielofunkcyjnej cząsteczki pełniącej jednocześnie rolę inicjatora, fotoaktywatora i zmiatacza tlenu w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych o zaawansowanej architekturze, takich jak szczotki polimerowe, kopolimery oraz gwiazdy polimerowe.

Projekt składa się z dwóch głównych koncepcji. Pierwsza obejmuje wykorzystanie ryboflawiny i modyfikowanej ryboflawiny jako skutecznego fotoaktywatora w powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu eliminując kompleks katalityczny (rib-SI-metal-free-ATRP). Oczekuje się, że zastosowanie metodologii „grafting from” zapewni wgląd w mechanizm polimeryzacji i selektywność inicjacji. Planowane jest zaprojektowanie specjalnego układu reakcyjnego rib-SI-metal-free-ATRP w objętościach mikrolitrowych w celu uzyskania zaawansowanych materiałów polimerów, takich jak szczotki homopolimerowe, kopolimerowe oraz gradientowe. Taka miniaturyzacja może pomóc w opracowaniu opłacalnej metody syntezy powłok funkcjonalnych, w której do sfunkcjonalizowania 1 cm<sup>2</sup> powierzchni nieorganicznej zostanie użyte tylko 10-15 µl mieszaniny reakcyjnej.

Druga koncepcja obejmuje zastosowanie bromowanej ryboflawiny jako amfifilowego inicjatora ATRP, z jednoczesnym wykorzystaniem funkcji niezmodyfikowanego pierścienia izoalloksazynowego w różnorodny sposób. Głównym celem jest zbadanie kinetyki różnych technik ATRP pod kątem syntezy nowych typów funkcjonalnych makrocząsteczek przypominających szczotki polimerowe z rdzeniem ryboflawiny oraz poli(met)akrylanowymi łańcuchami bocznymi. Zdolność do inicjacji polimeryzacji przez bromowaną cząsteczkę ryboflawiny zostanie zweryfikowana przez różne techniki ATRP takie jak uproszona elektrochemicznie kontrolowana ATRP (*se*ATRP), ATRP kontrolowana ultradźwiękami (*sono*-ATRP), które charakteryzują się stężeniem kompleksu katalitycznego na poziomie ppm oraz fotoindukowana ATRP bez dodatku kompleksu metalu przejściowego (metal-free ATRP). Głównym celem tej części projektu jest synteza w warunkach dwufazowych z wykorzystaniem miniemulsji jako medium reakcyjnego, polimeryzując jednocześnie monomer hydrofilowy oraz hydrofobowy z amfifilowego inicjatora w obecności powietrza. Ponadto amfifilowy inicjator może pozwolić zredukować lub całkowicie wyeliminować dodatkowy surfaktant z układu reakcyjnego. W technice metal-free ATRP kontrolowanej cząsteczką ryboflawiny, bromowana ryboflawina będzie pełnił jednocześnie funkcję amfifilowego inicjatora i fotoaktywatora, co pozwoli uniknąć stosowania kompleksu metalu przejściowego.

Projekt pozwoli na stworzenie układu reakcyjnego w miniemulsji zawierającego tylko cząsteczkę o strukturze ryboflawiny, monomery oraz wodę jako rozpuszczalnik do jednoczesnej polimeryzacji dwóch różnych monomerów, w rezultacie uzyskując polimery o złożonej strukturze (np. cząsteczki obojnacze, wrażliwe na zmiany pH i temperatury w jednej strukturze itp.). Pomyślna realizacja projektu ułatwi zrozumienie mechanizmu różnych technik ATRP, w których ryboflawina pełni rolę wielofunkcyjnej cząsteczki do otrzymywania różnych funkcjonalnych materiałów polimerowych będących przedmiotem zainteresowania szerokiego gremium naukowego. Zapewni to łatwą, selektywną, odporną na działanie tlenu i ekonomiczną metodę modyfikacji różnych wielkopowierzchniowych podłoży funkcjonalnymi polimerami, jak i syntezy polimerów o złożonej architekturze.

[1] K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1706441.

[2] I. Zaborniak, P. Chmielarz, M.R. Martinez, et al., *European Polymer Journal* 126 (2020) 109566.

[3] A. Gruszkiewicz, M. Słowikowska, G. Grześ, et al., *European Polymer Journal* 112 (2019) 817-821.

[4] X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, et al., *Chemical Society Reviews* 47 (2018) 5457-5490.