

Warszawa, dn. 31.05.2019 r.

mgr inż. Krzysztof Gontarczyk

**Synteza i badania strukturalne heterocyklicznych pochodnych poliboronowych  
oraz ich zastosowanie do otrzymywania materiałów funkcjonalnych**

Promotor: prof. dr hab. inż. Sergiusz Luliński

**STRESZCZENIE**

---

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej jest synteza wybranych pochodnych poliboronowych oraz ich wykorzystanie w dalszych etapach badań w syntezie kowalencyjnych materiałów porowatych typu COF. W pierwszej części pracy przedstawiono wyniki dotyczące syntezy pięciu grup kwasów oraz estrów poliboronowych różniących się geometrią rdzeni organicznych. Następnie otrzymane pochodne boronowe zostały wykorzystane w syntezie materiałów porowatych. Szczególny nacisk położono na zbadanie wpływu metody otrzymywania materiałów porowatych na ich podstawowe właściwości takie jak krystaliczność oraz porowatość. W trakcie przeprowadzonych badań porównano wyniki syntez materiałów otrzymanych w reakcjach kwasów oraz estrów boronowych z łącznikami polihydroksylowymi przy użyciu wysokotemperaturowej metody solwotermalnej oraz w temperaturze pokojowej.

Dodatkowo podjęto próby wykazania możliwości tworzenia się ubocznych amorficznych faz boroksynowych powstających w trakcie syntezy układów porowatych. W tym celu przeprowadzono analizy widm  $^1\text{H}$  NMR zhydrolizowanych próbek otrzymanych materiałów, które wykazały znaczny nadmiar prekursorów boronowych w przypadku wykorzystania pochodnych kwasów poliboronowych. Wyniki te wskazują pośrednio na preferencyjne odwadnianie się substratów boronowych w trakcie typowej wysokotemperaturowej syntezy solwotermalnej. W celu zahamowania ubocznego procesu odwadniania substratu analogiczne materiały otrzymano w temperaturze pokojowej. Łagodniejsze warunki syntezy przełożyły się bezpośrednio na poprawę stechiometrii otrzymanych materiałów porowatych.

W celu całkowitego wykluczenia tworzenia faz boroksynewych w trakcie syntezy solwotermalnej podjęte zostały nieopisane w literaturze próby otrzymania analogicznych materiałów poprzez alkilowe estry poliboronowe. Wykorzystanie pochodnych estrowych przełożyło się na znaczną poprawę stechiometrii materiałów oraz wydajności reakcji w porównaniu z typowymi metodami syntezy. Z drugiej strony, w przypadku tej metody uzyskano gorsze parametry sorpcyjne otrzymanych układów porowatych. Wynik ten powiązano ze znaczną szybkością tworzenia materiału, wynikającą z bardzo dobrej rozpuszczalności wykorzystanych estrów poliboronowych, co bezpośrednio przekłada się na utworzenie sieci krystalicznej charakteryzującej się dużą ilością defektów.

Ostatnia część pracy dotyczyła wpływu dodatku wody w przypadku standardowej metody solwotermalnej na właściwości otrzymywanych boronowych materiałów porowatych. W wyniku badań stwierdzono, że dodatek wody nie wpływa znacząco na obniżenie wydajność przeprowadzonych reakcji. Jednocześnie w przypadku materiałów wykazujących tendencję do tworzenia boroksynewych amorficznych faz uzyskano poprawę stechiometrii oraz krystaliczności materiału.

Wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie poszerzają obecny stan wiedzy w obszarze chemii materiałowej boronowych układów porowatych typu COF. Zastosowanie estrów poliboronowych jako prekursorów pozwoliło na wyeliminowanie ubocznego procesu tworzenia amorficznych faz bezwodnikowych. Jednocześnie metoda ta wymaga dalszej optymalizacji pod kątem kinetyki tworzenia materiału w celu uzyskania materiałów charakteryzujących się bardziej uporządkowaną strukturą.