
Streszczenie pracy doktorskiej pod tytułem: Funkcjonalizowane benzoksazyny jako prekursory nowych materiałów.

Poszukiwanie nowych materiałów polimerowych o unikalnych właściwościach i funkcjach jest stale wiodącym trendem zarówno w tematyce badań podstawowych jak również tych prowadzonych w naukowych ośrodkach przemysłowych. Przemysł polimerowy to jeden z sektorów, który intensywnie wprowadza innowacje wypływające z badań podstawowych. W ostatnich latach szczególnie ważne są aspekty ekologiczne związane z odpadami polimerowymi degradującymi środowisko co wprowadza nowy trend badań skoncentrowany na funkcjonalnych materiałach polimerowych i recyklingu. Stąd intensywnie poszukiwane są alternatywne materiały do problematycznych w kontekście ochrony środowiska petropolimerów, w tym kontekście mieści się grupa materiałów polimerowych posiadających podobne do petropolimerów właściwości fizyczne bo nie wszystkie wyroby komercyjne mogą być zastąpione materiałami degradablenymi. W tym trendzie wyróżniają się polibenzoksazyny jako alternatywne materiały do tzw. żywic fenolowych. Związki te można w szerokim stopniu modyfikować a ich funkcjonalizacja odbywa się na etapie syntezy monomerów 1,3-benzoksazynowych. W tej tematyce był sformułowany główny cel pracy, czyli poszukiwanie nowych funkcjonalnych 1,3-benzoksazyn, które zwiększają potencjał aplikacyjny tych monomerów, rzutujących na niekonwencjonalne zastosowanie otrzymanych z nich polibenzoksazyn. Istotny problem to również profil projektowania tych związków z oceną ich toksyczności i wpływu na środowisko.

Niniejsza praca skoncentrowana była na syntezie i charakterystyce 1,3-benzoksazyn, które mogą stanowić funkcjonalne pod względem aplikacyjnym komponenty w materiałach polimerowych. Ponadto, istotnym celem było poszukiwanie nowych strategii syntezy pochodnych benzoksazynowych i badania wpływu modyfikacji ich motywu strukturalnego na proces syntezy polibenzoksazyn. W ramach realizacji projektu pracy doktorskiej otrzymano serię nietoksycznych, bioaktywnych benzoksazyn oraz wykazano, że podstawniki rdzenia aromatycznego mają kluczowe znaczenie dla aktywności biologicznej. Obecność rozbudowanych przestrzennie podstawników w pozycji *orto* powoduje dezaktywację tych związków. Badania cytotoksyczności wskazują, że otrzymane benzoksazyny są bezpieczne w testowanych dawkach i mogą być rozważane jako dezynfektanty lub aktywne składniki środków leczniczych. Ponadto tworzą polibenzoksazyny o niskich temperaturach zeszklenia co również wpływa na rozszerzenie ich potencjału aplikacyjnego. Analizowane aspekty strukturalne i wypływające z nich konkluzje mogą być podstawą projektowania aktywnych

biologicznie analogów benzoksazynowych. W ramach poszukiwań nowych dróg syntezy opracowano unikalną metodę syntezy jonowych 1,3-benzoksazyn. Badania teoretyczne trwałości pierścienia heterocyklicznego i potencjalnych ścieżek rozkładu tych związków oraz eksperymentalna weryfikacja właściwości termicznych wykazały, że podczas ogrzewania te pochodne ulegają transformacji do klasycznych benzoksazyn i chloroalkanów. Motyw strukturalny jonowych benzoksazyn odpowiada formie N-aktywowanej benzoksazyny postulowanej w mechanizmie polimeryzacji benzoksazyn. Natomiast ich transformacja zasadniczo wpływa i modyfikuje ten powszechnie proponowany w literaturze mechanizm. Obecnie jest to jedyny przykład tego typu związków. Dalsze prace nad optymalizacją tej reakcji doprowadziły do syntezy nowych związków koordynacyjnych sodu z ligandami aminofenolanowymi. Otrzymano i scharakteryzowano w cieple stałym i roztworze sześć kompleksów sodowych i zbadano ich potencjał w reakcjach polimeryzacji laktydów. W celach porównawczych otrzymano nowe związki magnezu i cynku z ligandem aminofenolanowym z podstawnikiem na atomie azotu z łańcuchem alkilowym zawierającym 12 atomów węgla. Badania aktywacji aminofenolanów za pomocą NaH, które były podstawą opracowania metody syntezy jonowych benzoksazyn doprowadziły do opracowania unikalnej syntezy kompleksów sodu z bis-fenolanami i aminobis-naftalenami, które powstają in situ podczas reakcji zabezpieczania grup hydroksylowych aminofenoli/naftoli w obecności NaH i jodku metylu. Ta reakcja ma niezwykle potencjał w nowym zastosowaniu klasycznej reakcji maskowania grupy hydroksylowej oraz w syntezie związków organicznych, ligandów makrocyklicznych. Dzięki niej uzyskano trzy nowe bisfenolanowe kompleksy sodowe. Wszystkie z otrzymanych związków sodu scharakteryzowano przy zastosowaniu spektroskopii NMR oraz rentgenografii strukturalnej.

Realizując temat pracy zatytułowany „Funkcjonalizowane benzoksazyny i naftoksazyny jako prekursorzy nowych materiałów” otrzymano szereg nieoczekiwanych w tej tematyce związków koordynacyjnych sodu. Chemia koordynacyjna w tej pracy stanowi znaczny fragment, ponieważ jest nierozdzielnie związana z eksplorowanym w trakcie pracy problemem badawczym.