
ZAŁĄCZNIK 2A

Autoreferat w języku polskim

**Synteza i reaktywność fluorowanych pochodnych styrenowych
jako potencjalnych bloków budulcowych do tworzenia
nowych materiałów fluoropolimerowych**

dr Justyna Walkowiak-Kulikowska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych

Poznań, maj 2017

Spis treści

1. Informacje o autorze
 - 1.1. Imię i nazwisko
 - 1.2. Dane kontaktowe
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.1. Wykaz monotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania
 - 4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w w/w pracach
 - 4.3. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć oraz dalsze plany badawcze
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

1. Informacje o autorze

- 1.1. **Imię i nazwisko:** Justyna Walkowiak-Kulikowska
- 1.2. **Dane kontaktowe:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
Umultowska 89b
61-614 Poznań
tel.: +48 61 829 1821
fax: +48 61 829 1505
e-mail: Justyna.A.Walkowiak@amu.edu.pl

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania.

- 2006 *doktor nauk chemicznych*; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii; tytuł rozprawy doktorskiej: „Synteza i właściwości fluorujące adduktów amin drugorzędowych z 1,1,3,3,3-pentafluoropropenem”;
promotor: prof. dr hab. Henryk Koroniak
- 2002 *magister chemii*; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii; tytuł pracy magisterskiej: „Synteza i zastosowanie 1,1,3,3,3-pentafluoropropylo-*N,N*-dietyloaminy - selektywnego czynnika fluorującego”;
promotor: prof. dr hab. Henryk Koroniak

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 2008-2010 Stypendium Marie-Curie, podoktorski staż naukowy (2-letni) w grupie badawczej Prof. Véronique Gouverneur z Chemistry Research Laboratory (CRL), University of Oxford, (UK) we współpracy z grupą badawczą Dr. Bruno Ameduri z Ingénierie et Architectures Macromoléculaires Institut Charles Gerhardt, Ecole Nationale Supérieure de Chemie de Montpellier, (Francja)
- 2006 Staż naukowy (3-miesięczny), w grupie badawczej Prof. Güntera Haufe w Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (Niemcy)
- 2006-obecnie Adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych
01.08.2012-01.05.2013 przerwa w pracy zawodowej, spowodowana zwolnieniem lekarskim w okresie ciąży oraz urlopem macierzyńskim

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt.:

„Synteza i reaktywność fluorowanych pochodnych styrenowych
jako potencjalnych bloków budulcowych do tworzenia nowych materiałów fluoropolimerowych”

4.1. Wykaz monotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania Artykuły naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JCR)

Nr	Publikacja	Impact Factor w roku wydania	Impact Factor 5-cio letni	Udział w pracy
H1	Walkowiak, J.; Martinez del Campo, T.; Ameduri, B.; Gouverneur, V. “Syntheses of Mono-, Di- and Trifluorinated Styrenic Monomers” <i>SYNTHESIS</i> , 2010 , <i>11</i> , 1883-1890. DOI: 10.1055/s-0029-1218785	2,260	2,184	80%
<i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy oraz zaplanowaniu wszystkich ścieżek syntetycznych, koordynowaniu przebiegu prac, syntezie większości monomerów oraz ich pełnej charakterystyki, interpretacji i współtworzeniu dyskusji uzyskanych wyników, zebraniu literatury cytowanej, przygotowaniu i korekcie manuskryptu oraz częściowej korespondencji z recenzentami.</i>				
H2	Walkowiak, J.; Marciniak, B.; Koroniak, H. “Halofluorination of alkenes mediated by 1,1,3,3,3-penta- fluoropropenediethylamine adduct” <i>Journal of Fluorine Chemistry</i> , 2012 , <i>143</i> , 287-291. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2012.07.012	1,939	1,949	55%
<i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy oraz zaplanowaniu i koordynowaniu przebiegu prac, pełnej charakterystyki otrzymanych związków, interpretacji i współtworzeniu dyskusji uzyskanych wyników, zebraniu literatury cytowanej, przygotowaniu i korekcie manuskryptu. Byłam odpowiedzialna za korespondencję podczas składania pracy, wprowadzaniu zmian po recenzji i ponownego złożenia poprawionej wersji aż do jej akceptacji. Jestem autorem do korespondencji.</i>				
H3	Walkowiak-Kulikowska, J.; Szwajca, A.; Boschet, F.; Gouverneur, V.; Ameduri, B. “Iodine Transfer Copolymerization of Fluorinated α -Methyl- styrenes with Styrene Using 1-Iodoperfluorohexane as the Chain Transfer Agent” <i>Macromolecules</i> , 2014 , <i>47</i> , 8634-8644. DOI: 10.1021/ma501828w	5,800	5,654	80%
<i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i wykonaniu syntezy nowych, fluorowanych kopolimerów styrenowych przy użyciu kontrolowanej kopolimeryzacji z przeniesieniem atomu jodu (ITP z ang. Iodine Transfer Polymerization) oraz ich charakterystyki dostępnymi metodami fizykochemicznymi, zaplanowaniu i wykonaniu eksperymentów potwierdzających sugerowany mechanizm oraz skuteczność zastosowania metody w syntezie tego typu materiałów polimerowych, zaplanowaniu i wykonaniu syntez mających na celu modyfikacje otrzymanych kopolimerów, przeprowadzenie badań trwałości termicznej, interpretacji wyników, przygotowaniu i korekcie manuskryptu, udziale w dyskusji z recenzentami.</i>				
H4	Walkowiak-Kulikowska, J.; Kanigowska, J.; Koroniak, H. “ α -(Difluoromethyl)styrene: Improved Approach to Grams Scale Synthesis” <i>Journal of Fluorine Chemistry</i> , 2015 , <i>179</i> , 175-178. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.07.008	2,213	2,284	65%

Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu alternatywnej ścieżki syntetycznej monomeru, interpretacji i współtworzeniu dyskusji uzyskanych wyników, zebraniu literatury cytowanej, przygotowaniu i korekcie manuskryptu. Byłam odpowiedzialna za korespondencję podczas składania pracy, wprowadzaniu zmian po recenzji i ponownego złożenia poprawionej wersji aż do jej akceptacji. Jestem autorem do korespondencji.

	Walkowiak-Kulikowska, J.; Boschet, F.; Kostov, G.; Gouverneur, V.; Ameduri, B.			
H5	“On the Reactivity of α -Trifluoromethylstyrene in Radical Copolymerizations with Various Fluoroalkenes” <i>European Polymer Journal</i> , 2016 , 84, 612-621. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.038	3,485	3,477	70%

Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, syntezie fluorowanych monomerów styrenowych w skali gramowej, zaplanowaniu i przeprowadzeniu reakcji ko- i terpolimeryzacji z fluorowanymi alkenami, interpretacji i dyskusji wyników, zebraniu literatury cytowanej, przygotowaniu i korekcie manuskryptu, udziale w dyskusji z recenzentami. Jestem autorem do korespondencji.

Artykuły naukowe oraz monografie, w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie Journal Citation Report (JCR)

Nr	Publikacja	Udział w pracy
H6	Kanigowska, J.; Walkowiak-Kulikowska, J. „Sulfon difluorometylofenylowy, jako uniwersalny i skuteczny odczynnik difluorometylujący” <i>Na pograniczu chemii i biologii</i> , 2014 , Vol. XXXIII, 343-360. ISBN: 978-83-232-2803-5	60%

Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i koordynowaniu przebiegu pracy, interpretacji i współtworzeniu dyskusji uzyskanych wyników, wyselekcjonowaniu literatury cytowanej, przygotowaniu i korekcie manuskryptu. Byłam odpowiedzialna za korespondencję podczas składania pracy, wprowadzaniu zmian po recenzji i ponownego złożenia poprawionej wersji aż do jej akceptacji. Jestem autorem do korespondencji.

H7	Walkowiak-Kulikowska, J.; Wolska, J.; Koroniak, H. “Polymers application in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells (PEMFCs)” <i>Physical Sciences Reviews</i> , 2017 , accepted. DOI: 10.1515/psr-2017-0018	70%
-----------	--	------------

Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu pracy, wyselekcjonowaniu literatury cytowanej, przygotowaniu i korekcie manuskryptu. Byłam odpowiedzialna za korespondencję podczas składania pracy, wprowadzaniu zmian po recenzji i ponownego złożenia poprawionej wersji aż do jej akceptacji. Jestem autorem do korespondencji.

Sumaryczny IF	15,697	15,548
----------------------	---------------	---------------

Średni udział procentowy habilitanta	68,57
---	--------------

4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w w/w pracach

Wprowadzenie i cel naukowy pracy

Technologia materiałów polimerowych umożliwia obecnie wytwarzanie polimerów o doskonałych właściwościach: mechanicznych, cieplnych, elektroizolacyjnych, czy też elektroprzewodzących. Fluoropolimery jonoprzewodzące, zaliczane do grona przewodników superjonowych, cieszą się dużym zainteresowaniem, ponieważ dają możliwość wytwarzania cienkich i elastycznych membran o dużej jonowej przewodności elektrycznej. Polimerowa membrana jonowymienna zastosowana jako elektrolit powinna charakteryzować się następującymi właściwościami: dużą wartością przewodności jonowej (ok. 10 S/m) oraz jednocześnie dużą rezystancją elektronową, dużą wytrzymałością mechaniczną, umożliwiającą przygotowanie jak najcieńszych membran o grubości ok. 10-250 μm , ograniczoną przepuszczalnością gazów reakcyjnych, stabilnością termodynamiczną w środowisku kwaśnym i w atmosferze utleniającej, długim czasem życia oraz niskim kosztem produkcji [1]. Przełomowym osiągnięciem w rozwoju materiałów elektrolitycznych stosowanych w polimerowych ogniwach paliwowych PEMFC (ang. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, *Proton Exchange Membranes Fuel Cell*) było wprowadzenie przez firmę DuPont Chemical's w latach sześćdziesiątych XX wieku membrany perfluorowanej, zarejestrowanej pod handlową nazwą Nafion[®] [2].

Fluoropolimery to substancje charakteryzujące się unikalnym połączeniem pożądanych cech takich jak wysoka trwałość termiczna i odporność chemiczna czy elektrochemiczna, niskie współczynniki tarcia i załamania światła, niskie stała dielektryczna i współczynnik rozpraszania, niska absorpcyjność wody, wyjątkowa odporność na niekorzystne warunki atmosferyczne czy niezwykle interesujące właściwości powierzchniowe [3]. Te wysokiej jakości produkty znajdują zastosowanie w wielu najbardziej zaawansowanych technologicznie dziedzinach, jak na przykład przemyśle chemicznym i samochodowym, inżynierii, mikroelektronice, optyce, włókienniczych procesach wykończeniowych, aeronautyce czy przemyśle zbrojeniowym [4, 5]. Chociaż różnorodność zastosowania fluoropolimerów jest ogromna, ich przetwarzanie może stwarzać pewne trudności, gdyż niektóre z nich są często nierozpuszczalne, inne nietopliwe lub charakteryzują się bardzo wysokimi temperaturami topnienia. Zmiana konkretnych właściwości tego typu substancji, a zwłaszcza rozpuszczalność i adhezja, utwardzalność, właściwości powierzchniowe, dobra hydrofilowość czy odporność termiczna i chemiczna mogą być osiągnane dzięki własnościom grup funkcyjnych wprowadzanych do łańcuchów bocznych. Co więcej, poprzez łączenie w procesach kopolimeryzacji lub terpolimeryzacji z innymi fluorowanymi lub niefluorowanymi monomerami możliwe jest otrzymywanie polimerów o dodatkowych, niezwykle pożądanych właściwościach.

Fluorowane polimery aromatyczne (FPA) stanowią interesującą grupę związków charakteryzujących się pożądanymi właściwościami. Wprowadzenie do struktury makrocząsteczek merów posiadających pierścienie aromatyczne przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej czy poprawy właściwości termicznych (np. wzrostu temperatury zeszklenia T_g), natomiast wbudowanie fragmentów fluorowanych, ma wpływ zarówno na termostabilność, jak i właściwości powierzchniowe otrzymywanych materiałów. Można oczekiwać, że wprowadzenie do struktury polimeru fluorowanych pochodnych styrenowych posiadających obie wymienione powyżej grupy, ie. pierścień fenyłowy oraz podstawnik fluorowy, znacznie poprawi właściwości fizykochemiczne otrzymywanych materiałów. Obecność fluorowanych grup metylowych podwyższa trwałość termiczną materiałów polimerowych poprzez skuteczne ograniczenie niepożądanych reakcji β -eliminacji, które obserwowane są w przypadku polistyrenu [6]. Tego typu procesy degradacji prowadzą do miejscowej depolimeryzacji łańcuch, a w konsekwencji zaburzenia struktury makrocząsteczki i utraty charakterystycznych właściwości danego materiału. Ponadto, fluorowane polimery posiadające aromatyczne łańcuchy boczne można

modyfikować poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych (np. sulfonowych), co pozwala otrzymywać fluoropolimery o właściwościach jonoprzewodzących. Dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie fluorowanych materiałów elektrolitycznych mających potencjalne zastosowanie jako membrany w polimerowych ogniwach paliwowych typu PEMFC. Membrany syntetyzowane na bazie folii fluoropolimerowych aktywowanych w sposób fizyczny [7-12] lub w procesie chemicznym [13], „szczepionych” styrenem, a następnie sulfonowanych [14], charakteryzują się wartościami konduktywności podobnymi do wartości uzyskiwanych dla komercyjnych membran typu Nafion[®]. Jednak, poważną wadą fluorowych membran szczepionych sulfonowanym polistyrenem jest brak stabilności w ogniwie paliwowym w przypadku zasilania go czystym wodorem i tlenem w temperaturze pracy wyższej niż 60 °C. Niska termostabilność membrany może być spowodowana między innymi ubocznymi reakcjami degradacji łańcucha polistyrenu.

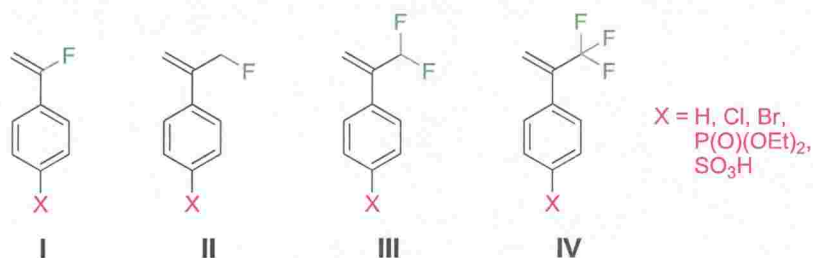
Fluorowane pochodne α -metylostyrenowe w warunkach polimeryzacji rodnikowej nie wykazują skłonności do tworzenia homopolimerów. Badania nad reaktywnością α -monofluorometylostyrenu [15] oraz α -trifluorometylostyrenu [16, 17] w warunkach rodnikowej kopolimeryzacji ze styrenem, wykazały, że możliwe jest wytworzenie kopolimerów posiadających w swej strukturze fluorowane metylostyrenowe komonomery. Jednak istnieje niewiele opisanych przypadków kopolimeryzacji fluoroolefin z monomerami aromatycznymi posiadającymi grupy funkcyjne [18]. Jednym z opracowań jest rodnikowa kopolimeryzacja chlorotrifluoroetyleny (CTFE) z α -fluorometylostyrenem (FMST) jako przykład komonomeru styrenowego z fluoroallilową grupą funkcyjną [19].

Celem prezentowanej pracy było opracowanie metod syntezy nowych, funkcjonalnych fluoropolimerów aromatycznych oraz badania zarówno ich struktury, morfologii, jak i wpływu fluorowanych grup funkcyjnych na własności fizyczne i chemiczne. Program mojej rozprawy habilitacyjnej obejmował również badania mające na celu udoskonalenie istniejących oraz opracowanie nowych, ekonomicznych metod, umożliwiających syntezę w gramowej skali fluorowanych pochodnych styrenowych z niepodstawionym pierścieniem aromatycznym oraz posiadających grupy funkcyjne w pozycji para do fluorowanych podstawników propylenowych oraz badania reaktywności otrzymanych fluorowanych monomerów w warunkach rodnikowej kopolimeryzacji i terpolimeryzacji. Niemniej ważnym aspektem prowadzonych prac była charakterystyka otrzymanych nowych polimerów zawierających w swej strukturze fluorowane podstawniki oraz podjęcie prób ich modyfikacji w celu wytworzenia nowych, funkcjonalnych materiałów polimerowych.

Przedstawiony powyżej cykl prac **H1-H7** zawiera opublikowane wyniki prowadzonych przeze mnie badań, pod wspólnym tytułem: „Synteza i reaktywność fluorowanych pochodnych styrenowych jako potencjalnych bloków budulcowych do tworzenia nowych materiałów fluoropolimerowych”. Artykuły **H1-H6** obejmują badania własne, natomiast w publikacji **H7** w *Physical Sciences Reviews* dokonałam obszernego przeglądu klas polimerów superjonowych o potencjalnym zastosowaniu do wytwarzania membran w ogniwach paliwowych typu PEMFC. Ponadto, podjęłam się zebrania i oceny dostępnych metod wykorzystywanych w procesie wytwarzania tego typu membran, przedstawienia obecnego stanu technologii ogniw paliwowych oraz jej zastosowania, jak również krótkiego omówienia rozwoju rynku PEMFC. Zagadnienia te zostały również szerzej omówione w rozdziale książki *Polymer engineering* napisanej na zaproszenie edytora (załącznik 3, punkt 2.2.5).

Synteza fluorowanych monomerów styrenowych (H1, H2, H4, H6)

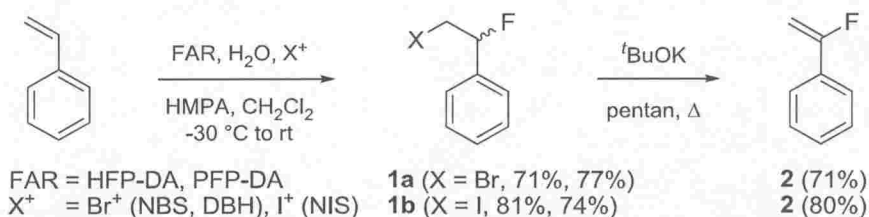
Ważnym obszarem prowadzonych badań było opracowanie ekonomicznych metod syntezy czterech klas fluorowanych pochodnych styrenowych (Rysunek 1): **I** α -fluorostyrenowych (pochodne FST) [H2], **II** α -monofluorometylostyrenowych (pochodne FMST) [H1], **III** α -difluorometylo-styrenowych (pochodne DFMST) [H1, H4, H6], **IV** α -trifluorometylostyrenowych (pochodne TFMST) [H1]. Wymagało to szeroko zakrojonych prac nad wykorzystaniem różnych metod wprowadzania atomu(ów) fluoru do związków organicznych. Spośród wielu testowanych metod, w syntezie docelowych monomerów fluoroorganicznych wykorzystywałam następujące reakcje kluczowe: regioselektywna reakcja halofluorowania alkenów, nukleofilowe selektywne podstawienie atomem fluoru odpowiednich substratów posiadających tlenowe grupy funkcyjne, nukleofilowa reakcja difluorometylowania oraz reakcje sprzęgania Suzuki katalizowane związkami palladu. Następnie warunki ścieżek syntetycznych FMST, DFMST oraz TFMST zoptymalizowałam w taki sposób, by możliwe było otrzymywanie tych monomerów na skalę gramową.



Rysunek 1. Cztery klasy fluorowanych pochodnych styrenowych: α -fluorostyrenowych **I** (FST), α -monofluorometylostyrenowych **II** (FMST), α -difluorometylostyrenowych **III** (DFMST), α -trifluorometylostyrenowych **IV** (TFMST).

POCHODNE α -FLUOROSTYRENOWE

Monofluorowane alkeny znalazły zastosowanie jako bloki budulcowe do syntezy nowych fluorowanych pochodnych o potencjalnej aktywności biologicznej, jak i monomery w procesach produkcji funkcjonalnych polimerów fluorowych. Można je w prosty sposób otrzymać na drodze dwuetapowej syntezy, w której reakcją kluczową jest halofluorowanie odpowiedniego alkenu. W kolejnym etapie otrzymane bromo- i jodofluorki alkilowe ulegają w warunkach zasadowych reakcji eliminacji jodowodoru/bromowodoru, co prowadzi do powstawania nienasyconych związków organicznych posiadających podstawnik fluorkowy w pozycji winylowej. Regioselektywna oraz stereospecyficzna reakcja halofluorowania (addycji „XF”) układów z nienasyconym wiązaniem węgiel-węgiel jest jedną z bardzo przydatnych reakcji umożliwiających selektywne wprowadzenie atomu fluoru do cząsteczki organicznej. W ramach pracy **H2** przeprowadziłam badania mające na celu sprawdzenie skuteczności nukleofilowego czynnika fluorującego (PFP-DA) w reakcjach halofluorowania szeregu jedno- i dwupodstawionych alkenów: 1-decenu, 1-heksadecenu, 1-oktadecenu, styrenu (Schemat 1), cykloheksenu, 2,5-norbornadienu, *trans*-stilbenu oraz 2-winylopirydyny.



Schemat 1. Sekwencja reakcji otrzymywania α -fluorostyrenu **2** [H2].

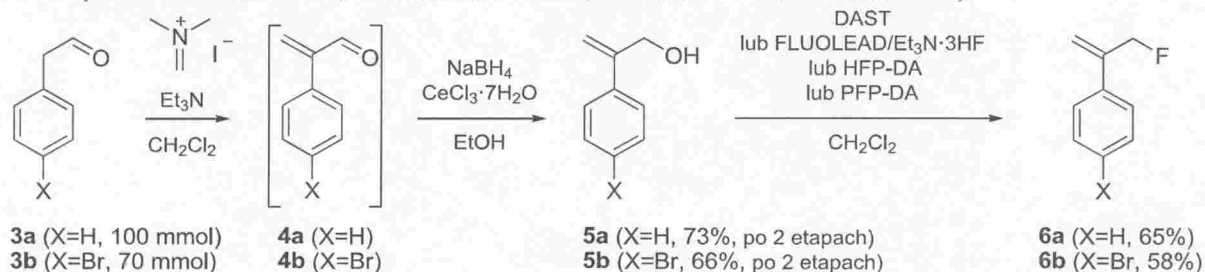
Reakcje bromo- i jodofluorowania styrenu umożliwiły otrzymanie w skali gramowej odpowiednich halofluorowanych pochodnych aromatycznych z dobrymi wydajnościami (71-81% w zależności od użytego źródła jonu X^+ oraz zastosowanego odczynnika fluorującego będącego źródłem nukleofilowego anionu fluorkowego). W każdej z reakcji tworzył się tylko jeden regioizomer [(2-bromo-1-fluoroetylo)benzen **1a** lub (2-jodo-1-fluoroetylo)benzen **1b**], co potwierdza, że badane reakcje addycji „XF” do podwójnego wiązania są regioselektywne i zachodzą zgodnie z regułą Markownikowa. W kolejnym etapie przeprowadziłam reakcje eliminacji halogenowodoru w obecności *tert*-butanolanu potasu, co pozwoliło na otrzymanie oczekiwanego monomeru **2** z dobrymi wydajnościami, porównywalnymi z wydajnościami literaturowymi. Wyizolowany α -fluorostyren, będący w czystej postaci bezbarwną cieczą, wystawiony na działanie światła mętniał, a po czasie zabarwiał się na kolor fioletowy. Po przeprowadzeniu analiz otrzymanego materiału okazało się, że fluorowany monomer aromatyczny ulegał fotopolimeryzacji, a następnie praktycznie od razu dochodziło do β -eliminacji i wydzielał się fluorowodoru. Z tego powodu nie kontynuowałam badań mających na celu sprawdzenie jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej.

POCHODNE α -MONOFLUOROMETYLOSTYRENOWE

Ze względu na specyficzny charakter chemiczny fluoru i jego związków, synteza chemiczna prowadząca do otrzymania pochodnych fluoroorganicznych nie zawsze stosuje się do ogólnych reguł i metod syntezy organicznej. Skutecznymi i wydajnymi metodami selektywnego wprowadzania atomu fluoru do cząsteczki organicznej są reakcje fluorowania, zarówno nukleofilowego jak i elektrofilowego. W publikacji **H1** przedstawiłam część badań nad opracowaniem wydajnej metody otrzymywania monofluorowanych pochodnych α -metylostyrenu (FMST) z wykorzystaniem selektywnego fluorowania odpowiednich substratów. Początkowo, w syntezie docelowych FMST podjęłam próby dostosowania metod literaturowych [20, 21] do syntezy pożądaných monomerów w gramowej skali. Selectfluor[®] [*bis*(tetrafluoroboran) 1-chlorometylo-4-fluoro-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu] jest powszechnie stosowanym, jednym z najbardziej skutecznych elektrofilowych odczynników selektywnie wprowadzających fluor do cząsteczek organicznych. Należy do grupy stabilnych, łatwych w użyciu, stałych elektrofilowych czynników (tzw. *N-F reagents*) umożliwiających przeprowadzenie reakcji fluorowania z dużymi wydajnościami, w bardzo łagodnych warunkach. Z tego powodu, pierwsza z testowanych metod (dwuetapowa) wykorzystywała elektrofilowe fluorodesylogowanie (S_E2') odpowiednich pochodnych allilotrimetylosililowych przy zastosowaniu Selectfluoru[®] jako źródła elektrofilowego fluoru „F⁺”. Jednak wszelkie modyfikacje mające na celu zwiększenie skali przeprowadzanych sekwencji reakcji skutkowały drastycznym obniżeniem wydajności procesów. Podobne wyniki uzyskałam przy zwiększaniu skali kolejnej metody otrzymywania FMST tj. w reakcji bezpośredniego elektrofilowego fluorowania α -metylostyrenu Selectfluorem[®]. W tym przypadku przyczyną dwukrotnego obniżenia wydajności procesu był tworzący się niepożądany produkt uboczny, który znacząco utrudniał izolację czystego monomeru. Z tego względu, wykorzystując dostępność nukleofilowych odczynników fluorujących opracowałam alternatywną drogę syntezy pochodnych α -fluorometylostyrenowych.

Monofluorowane pochodne styrenowe **6** otrzymałam w przedstawionej poniżej sekwencji trzech reakcji (Schemat 2). W reakcji aldehydu **3** z solą Eschenmoser'a (jodek *N,N*-dimetylo-metylenoamoniowy) w obecności trietyloaminy powstawała α,β -nienasycona pochodna **4**, której nie oczyszczałam chromatograficznie ze względu na dużą reaktywność. W następnym etapie surowe aldehydy **4** redukowałam borowodorkiem sodu, co umożliwiło otrzymanie oczekiwanych alkoholi allilowych **5**. Alkohole te, przekształcałam w odpowiednie fluorki organiczne **6** wykorzystując w tym celu reakcje selektywnego, nukleofilowego fluorowania przy użyciu odczynników z grup monopodstawionych pochodnych trifluorku siarki oraz α -fluoroamin. Do badań porównawczych reakcji bezpośredniego fluorowania użyto czterech związków: trifluorek dietyloaminiosiarki

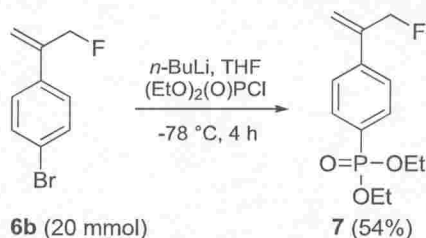
(DAST), trifluorek 4-*tert*-butylo-2,6-dimetylfenylosiarki (FLUOLEAD™), *N,N*-dietyloamino-1,1,2,3,3,3-heksafluoropropanu (HFP-DA, odczynnik Ishikawy) oraz *N,N*-dietyloamino-1,3,3,3-tetrafluoropropenu (PFP-DA), które w syntezie organicznej są stosowane jako odczynniki zastępujące grupy hydroksylowe atomem fluoru. Fluorki allilowe **6**, otrzymałam z dobrymi wydajnościami (dla związku **6a** $W_{\text{DAST}}=65\%$, $W_{\text{FLUOLEAD}}^{\text{TM}}=67\%$, $W_{\text{HFP-DA}}=65\%$, $W_{\text{PFP-DA}}=64\%$, dla związku **6b** $W_{\text{DAST}}=58\%$, $W_{\text{FLUOLEAD}}^{\text{TM}}=59\%$, $W_{\text{HFP-DA}}=59\%$, $W_{\text{PFP-DA}}=58\%$).



Schemat 2. Otrzymywanie monofluoropochodnych α -metylostyrenu **6** w reakcjach nukleofilowego deoksyfluorowania alkoholi allilowych **5** [H1].

Opracowana ścieżka syntetyczna (Schemat 2), umożliwiająca otrzymanie w kilkugramowej skali pożądaných monofluorowanych monomerów styrenowych, okazała się wydajna, skuteczna, a przy tym względnie ekonomiczna (porównując z metodami elektrofilowego fluorowania Selectfluorem®). Monomery FMST **6a** (X=H) i **6b** (X=Br) otrzymałam z całkowitymi wydajnościami (po trzech etapach) równymi odpowiednio 47 % (**3a** \rightarrow **6a**) i 38 % (**3b** \rightarrow **6b**).

W kolejnym etapie badań, wykorzystując obecność podstawnika bromowego w pierścieniu aromatycznym fluorometylowej pochodnej styrenu **6b** podjęłam próby otrzymania odpowiedniej pochodnej fosfonianowej **7**. W celu opracowania dogodnej metody tworzenia aromatycznego wiązania C-P, rozważałam zastosowanie zarówno klasycznej reakcji Arbuzowa czy reakcji Michaelisa-Beckera, jak i sprzęgania katalizowanego związkami metali przejściowych takimi jak sole niklu(II) (NiCl_2) czy związki kompleksowe palladu(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Jednak, reakcja wygenerowanej *in situ* litoorganicznej pochodnej związku **6b** z chlorofosforanem dietylu okazała się być najskuteczniejszą metodą otrzymywania arylofosfonianu dietylu **7** (4-PFMST, Schemat 3).

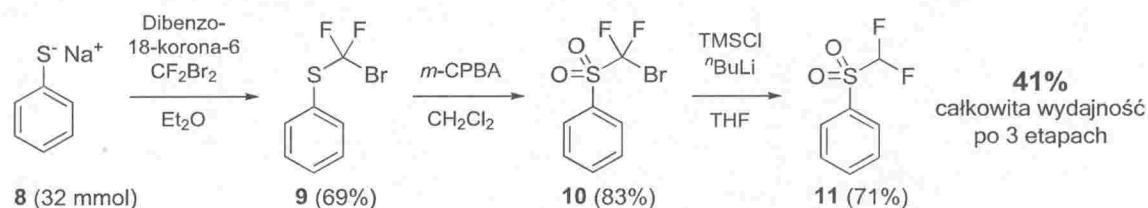


Schemat 3. Reakcja otrzymywania 4-(3-fluoroprop-1-en-2-ylo)fenylofosfonianu dietylu **7** [H1].

POCHODNE α -DIFLUOROMETYLOSTYRENOWE

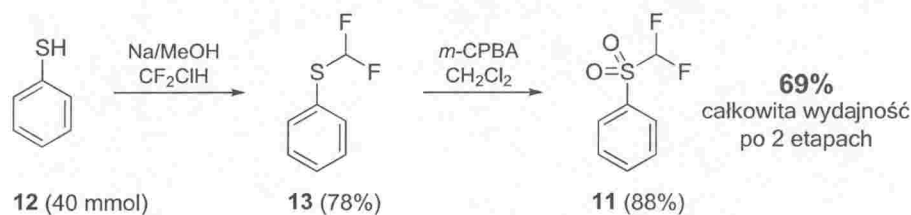
Wprowadzanie grupy difluorometylowej do związków organicznych, to zagadnienie, które w chwili obecnej jest punktem zainteresowań wielu grup badawczych, ze względu na potencjalne zastosowanie tego typu związków w medycynie, rolnictwie czy chemii materiałowej. [22] Opracowując skuteczną metodę syntezy analogów α -difluorometylostyrenowych (DFMST), przeprowadziłam szereg reakcji testowych. Wszelkie próby syntezy docelowego produktu (DFMST), stosując reakcje bezpośredniego, nukleofilowego fluorowania 1,3-ditiolanowej pochodnej aldehydu **4** (patrz Schemat 2) przy użyciu odczynnika DAST w obecności 1,3-dibromo-5,5-dimetylohydantoiny lub *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego nie przyniosły oczekiwanych efektów [23, 24]. Z tego powodu, opracowałam metodę syntezy α -difluorometylostyrenu, w której

kluczowym etapem była selektywna, nukleofilowa reakcja difluorometylowania przy użyciu sulfonu difluorometylofenylowego **11** [H1]. Początkowo, odczynnik difluorometylujący **11** otrzymywałam zgodnie z trzyetapową ścieżką syntezy, szczegółowo opisaną w literaturze (Schemat 4). W pierwszym etapie tiofenolan sodu reagował z dibromodifluorometanem (CF₂Br₂) w obecności katalitycznych ilości eteru dibenzo-18-korona-6. Otrzymany w ten sposób sulfid bromodifluorometylofenylowy **9** utleniałam przy użyciu kwasu *m*-chloroperoksybenzoesowego (*m*-CPBA) do sulfonu bromodifluorometylofenylowy **10**, który w kolejnym etapie przekształcałam w sulfon difluorometylofenylowy **11** stosując *n*-butylolit jako silną zasadę w obecności chlorku trimetylosililowego (droga A).



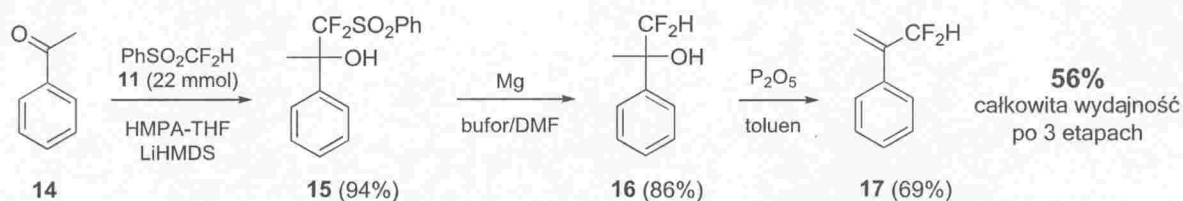
Schemat 4. Sekwencja reakcji otrzymywania sulfonu difluorometylofenylowego **11** (droga A) [H1].

Dość niska całkowita wydajność omawianej trzyetapowej syntezy (41%) spowodowała, że podjęłam próby otrzymania sulfonu **11** drogą alternatywną (Schemat 5) [H4, H6]. W tym przypadku, w pierwszym etapie konieczne było wytworzenie tiofenolanu sodu, który generowałam *in situ* w reakcji tiofenolu **12** z metanolanem sodu. Jako czynnika fluorowego użyto chlorodifluorometanu CF₂ClH (Freon 22). W kolejnym etapie, podobnie jak w przypadku drogi A, uzyskany sulfid **13** utleniałam stosując *m*-CPBA. Otrzymany w ten sposób nukleofilowy odczynnik difluorometylujący wyizolowałam z całkowitą wydajnością równą 69%.



Schemat 5. Alternatywna droga syntezy sulfonu difluorometylofenylowego **11** (droga B) [H4, H6].

Korzystając z otrzymanego odczynnika difluorometylującego **11** możliwe było sprawdzenie jego skuteczności w reakcji (fenylosulfonylo)difluorometylowania acetofenonu w środowisku heksametylodisilazanu litu LiHMDS jako zasady [H6]. Otrzymany z bardzo dobrą wydajnością fluorowany alkohol trzeciorzędowy **15**, w następnym etapie, poddałam reakcji redukcyjnej desulfonylacji, czyli reakcji usunięcia grupy -SO₂Ph. Czynnikiem redukującym zastosowanym w reakcji był metaliczny magnez aktywowany przez bufor octanowy, który jednocześnie utrzymywał prawidłowe pH środowiska i był donorem protonów dla wytworzonego w reakcji karboanionu. Umożliwiło mi to, syntezę oczekiwanego 1,1-difluoro-2-fenylopropan-2-olu **16** z bardzo dobrą wydajnością. Ostatnim etapem prowadzącym do uzyskania α -difluorometylostyrenu **17** była reakcja dehydratacji karbinolu **16** przy użyciu tlenku fosforu(V) w podwyższonej temperaturze (Schemat 6) [H4].

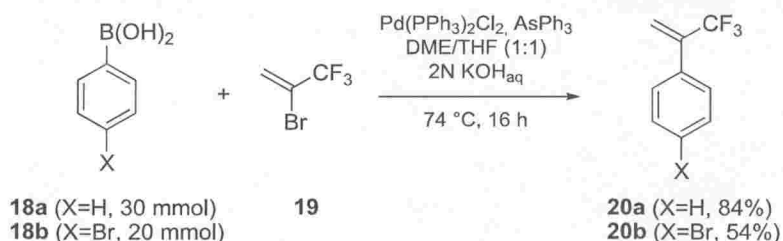


Schemat 6. Trzyetapowa synteza monomeru α -difluorometylostyrenowego DFMST **17** [H4, H6].

Monomer DFMST **17** otrzymałam z całkowitą wydajnością równą 56%. Prezentowane ścieżki syntetyczne otrzymywania odczynnika difluorometylującego oraz docelowego α -difluorometylostyrenu są powtarzalne i umożliwiają syntezy w/w związków w kilkugramowej skali.

POCHODNE α -TRIFLUOROMETYLOSTYRENOWE

Szczególnie interesujące dla badań nad procesami polimeryzacji były analogiczne trifluorowe pochodne α -metylostyrenu. Reakcję sprzęgania Suzuki-Miyaura [25, 26] wyselekcjonowałam spośród wielu dostępnych w literaturze metod wprowadzania grup trifluorometylowych do związków organicznych [27-30]. Jest to reakcja pomiędzy kwasami boronowymi i halogenkami winylowymi lub aryłowymi katalizowana związkami palladu. Ze względu na jej wysoką wydajność, łagodne warunki, nietoksyczność, dużą dostępność substratów boronowych oraz możliwość prowadzenia reakcji w obecności wody stała się jedną z najbardziej wydajnych i skutecznych metod stosowanych zarówno w syntezie prostych związków organicznych, jak i wysoce sfunkcjonalizowanych cząsteczek [31]. Pochodne α -trifluorometylostyrenu TFMST **20** otrzymałam z dobrymi wydajnościami w reakcjach sprzęgania odpowiedniego kwasu fenyloboronowego **18** z 2-bromo-3,3,3-trifluoro-propenu **19**, przy użyciu katalizatora palladowego (Schemat 7) [H1].



Schemat 7. Synteza trifluorometylo pochodnych styrenowych **20** w reakcjach sprzęgania Suzuki-Miyaura kwasów fenyloboronowych **18** z 2-bromo-3,3,3-trifluoropropenem **19** katalizowanych związkami palladu(II) [H1].

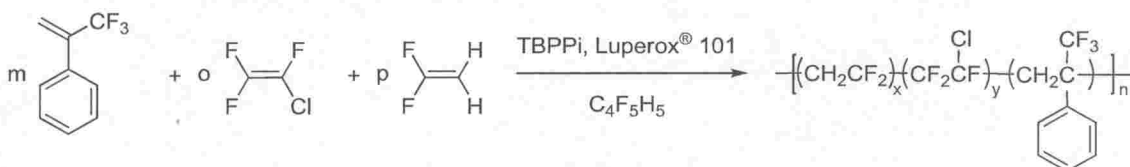
Struktury wszystkich omówionych powyżej związków zostały określone za pomocą dostępnych metod fizyko-chemicznych (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, MS). Wszystkie opisane powyżej ścieżki syntetyczne są wydajne i powtarzalne, ponadto umożliwiają otrzymanie pożądaných monomerów w kilkugramowej skali. Dostępność tych monomerów umożliwiła przeprowadzenie badań ich reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej.

Badania reaktywności fluorowanych monomerów styrenowych w warunkach polimeryzacji rodnikowej (H3, H5, H7)

KONWENCJONALNA POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z FLUOROWANYMI I NIEFLUOROWANYMI OLEFINAMI

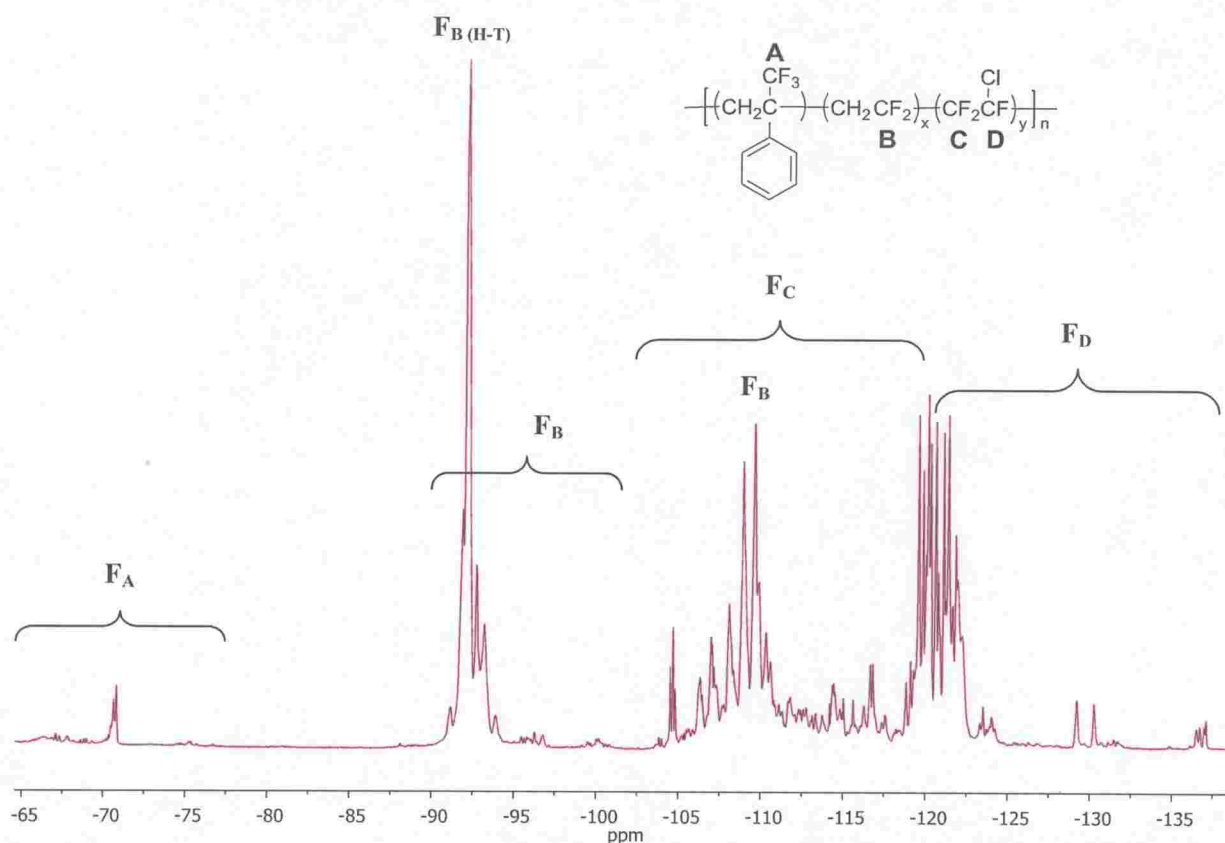
Fluorowane pochodne α -metylostyrenowe w warunkach polimeryzacji wolnorodnikowej nie wykazują skłonności do tworzenia homopolimerów. Na razie jest niewiele opisanych przypadków kopolimeryzacji fluoroolefin z monomerami aromatycznymi posiadającymi grupy funkcyjne. Jednym z nielicznych opracowań jest rodnikowa kopolimeryzacja chlorotrifluoroetyleny (CTFE) z α -fluorometylostyrenem (FMST) jako przykład komonomeru styrenowego z fluoroallilową grupą funkcyjną [19]. W pracy H5 przedstawiłam wyniki badań reaktywności α -trifluorometylostyrenu (TFMST) w warunkach konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej z różnymi olefinami: fluorowanymi (fluorek winylidenu, VDF; chlorotrifluoroetyleny, CTFE; 3,3,3-trifluoropropenu, TFP; eteru 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylo-winyłowego, FAVE-8) i niefluorowanymi (eter etylowo-winyłowy, EVE). Reakcje kopolimeryzacji TFMST z wymienionymi olefinami prowadziłam w 1,1,1,3,3-pentafluorobutanie (rozpuszczalnik nie indukujący reakcji przeniesienia łańcucha), przy użyciu peroksywalanu *tert*-butylu (TBPPi) jako inicjatora. Niestety, wszelkie próby otrzymania kopolimerów zawierających w swojej strukturze komonomer trifluorometylostyrenowe nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Ponadto, analiza mieszanin reakcyjnych potwierdziła, że w badanych reakcjach nie tworzyły się nawet łańcuchy oligomeryczne.

Z tego powodu, postanowiłam przeprowadzić reakcje tzw. indukowanej terpolimeryzacji. Zastosowałam dwa reaktywne fluoromonomery: fluorek winylidenu (VDF) oraz chlorotrifluoroetylen (CTFE), które w warunkach polimeryzacji rodnikowej efektywnie ze sobą kopolimeryzują. Tego typu reakcje mają na celu tzw. indukowanie reaktywności niereaktywnego monomeru (TFMST), co może skutkować jego wbudowaniem w tworzący się łańcuch kopolimeru VDF-*co*-CTFE i powstaniem terpolimeru poly(VDF-*ter*-CTFE-*ter*-TFMST). Serię reakcji terpolimeryzacji TFMST z VDF i CTFE przeprowadziłam w 1,1,1,3,3-pentafluorobutanie, przy użyciu dwóch inicjatorów: peroksywalanu *tert*-butylu (TBPPi) oraz 2,5-bis(*tert*-butyloperoksy)-2,5-dimetyloheksanu (Luperox® 101) (Schemat 8).



Schemat 8. Reakcja rodnikowej terpolimeryzacji fluorku winylidenu VDF i chlorotrifluoroetyleny CTFE z α -trifluorometylostyrenem TFMST; Warunki polimeryzacji w roztworze: $([Luperox^{\circledR} 101]_0 + [TBPPi]_0) / ([CTFE]_0 + [VDF]_0 + [TFMST]_0) = 4 \text{ mol\%}$; rozpuszczalnik- $C_4H_5F_5$; $T = 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 h), następnie $142 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 h) [H5].

W widmie ^{19}F NMR (Rysunek 2) wyizolowanego terpolimeru poly(VDF-*ter*-CTFE-*ter*-TFMST) obserwowano sygnał przy -92.15 ppm (zaznaczony na widmie jako $F_{B(H-T)}$) charakterystyczny dla układu merów VDF typu głowa-ogon $(CH_2-CF_2)_n$ (bloki (VDF) $_n$ powstające w wyniku „normalnej” addycji monomerów VDF) oraz kilka sygnałów w zakresach: od -95.49 do -96.79 , -114.02 do -115.19 oraz -116.48 do -117.95 ppm przypisanych strukturom *poli*VDF typu głowa-głowa (powstające w wyniku „odwróconej” addycji monomerów VDF) oznaczonych odpowiednio F_B . Ponadto, w zakresach: od -106.03 do -120.48 ppm (F_C), oraz -120.48 do -137.25 ppm (F_D), widoczne są sygnały charakterystyczne dla ugrupowań difluoro- oraz chlorofluorometylenowych merów CTFE. Dodatkowo, w obszarze od -65.40 do -76.31 ppm (F_A) obserwowano trzy sygnały przypisane grupie $-CF_3$ TFMST wbudowanego w strukturę polimeru. Wszystkie wymienione powyżej sygnały obserwowane w widmie ^{19}F NMR, są dowodem na to, że reakcja indukowanej terpolimeryzacji umożliwiła syntezę fluoropolimeru posiadającego w swej strukturze ugrupowanie trifluorometylostyrenowe.



Rysunek 2. Widmo ^{19}F NMR (aceton- d_6) poly(CTFE-*ter*-VDF-*ter*-TFMST) terpolimeru otrzymanego w reakcji terpolimeryzacji rodnikowej, zawierającego 51,9 mol% CTFE, 46,1 mol% VDF oraz 2,0 mol% TFMST (Tabela 1, l.p.#1) [H5].

Integracja sygnałów przypisanych poszczególnym jednostkom strukturalnym VDF, CTFE oraz TFMST wbudowanym w łańcuchach polimeru umożliwiło wyznaczenie molowego stosunku merów VDF, CTFE, TFMST w terpolimerze (Tabela 1):

$$\begin{aligned} \text{mol\% VDF w terpolimerze} &= (I_{\text{FB}}/2)/[(I_{\text{FB}}/2)+((I_{\text{FC}}+I_{\text{FD}})/3)+(I_{\text{FA}}/3)] \\ \text{mol\% CTFE w terpolimerze} &= [(I_{\text{FC}}+I_{\text{FD}})/3]/[(I_{\text{FB}}/2)+((I_{\text{FC}}+I_{\text{FD}})/3)+(I_{\text{FA}}/3)] \\ \text{mol\% TFMST w terpolimerze} &= (I_{\text{FA}}/3)/[(I_{\text{FB}}/2)+((I_{\text{FC}}+I_{\text{FD}})/3)+(I_{\text{FA}}/3)] \end{aligned}$$

gdzie I_{FA} , I_{FB} oraz $I_{\text{FC}}+I_{\text{FD}}$ są integracjami sygnałów atomów fluoru odpowiednio TFMST, VDF oraz CTFE.

Tabela 1. Badania reakcji terpolimeryzacji α -trifluorometylstyrenu TFMST z fluorkiem winylidenu VDF oraz chlortrifluoroetylenem CTFE w obecności peroksywalanu *tert*-butylu (TBPPi) oraz 2,5-bis(*tert*-butyloperoksy)-2,5-dimetyloheksanu (Luperox® 101) jako inicjatorów [H5].

L.p.	Stosunek molowy monomerów (mol%)			Stosunek molowy merów w terpolimerze ^a (mol%)			Wydajność ^b (wt%)	M_n^c (g/mol)	M_w^c (g/mol)	\bar{D}^c
	VDF	CTFE	TFMST	VDF	CTFE	TFMST				
1	64,9	30,5	4,6	46,1	51,9	2,0	39	4400	6600	1,5
2	64,5	29,5	6,0	42,4	52,8	4,8	80	2900	3800	1,3
3	58,3	32,0	9,7	brak produktu						

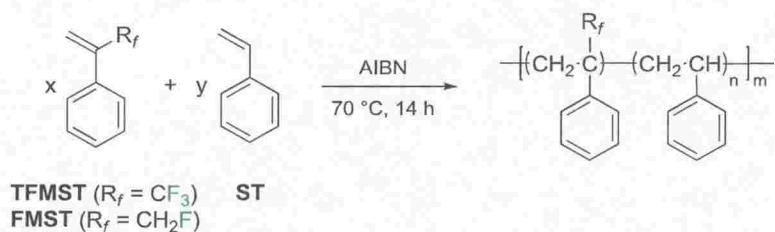
^a wyznaczone w oparciu o analizę ^{19}F NMR; ^b wydajności masowe; ^c średnie ciężary cząsteczkowe (M_n , M_w) oraz współczynnik polidispersyjności (\bar{D}) wyznaczono na podstawie analizy GPC (z wzorcem polistyrenowym).

α -Trifluorometylstyren (TFMST) w warunkach rodnikowych nie tworzy homopolimerów oraz nie ulega reakcjom kopolimeryzacji z fluoroolefinami. Jednak, wprowadzenie go do układu monomerów efektywnie kopolimeryzujących (VDF i CTFE) umożliwiło wbudowanie TFMST

w tworzące się łańcuchy kopolimerów poly(VDF-co-CTFE) i powstanie terpolimerów poly(VDF-ter-CTFE-ter-TFMST).

KONWENCJONALNA POLIMERYZACJA RODNIKOWA ZE STYRENEM

Z nielicznych doniesień literaturowych wiadomo, że w warunkach konwencjonalnej polimeryzacji rodnikowej styrenu (ST) z α -monofluorometylostyrenem (FMST) [15] czy α -trifluorometylostyrenem (TFMST) [16, 17] możliwe jest wytworzenie kopolimerów posiadających w swej strukturze fluorometylowe mery aromatyczne. Chociaż fluorowane komonomery znacznie spowalniają proces polimeryzacji styrenu i wydłużają czas prowadzenia reakcji. W celu porównania reaktywności fluorowanych pochodnych α -metylostyrenu (FMST, TFMST) względem styrenu, poznania ich możliwości aplikacyjnych oraz zrozumienia mechanizmu spowalniania polimeryzacji, podjęłam się ponownego przebadania obu układów kopolimeryzacyjnych. W tym celu przeprowadziłam serię konwencjonalnych kopolimeryzacji rodnikowych w masie/bloku FMST oraz TFMST ze ST przy użyciu 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) (AIBN) jako inicjatora (Schemat 9).



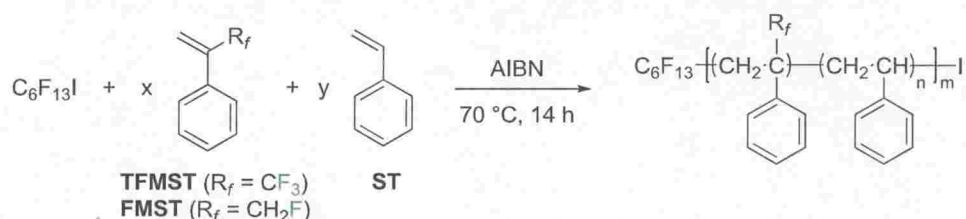
Schemat 9. Konwencjonalna kopolimeryzacja w masie α -fluorometylostyrenu (FMST) oraz α -trifluorometylostyrenu (TFMST) ze styrenem (ST) inicjowana AIBN w temperaturze 70 °C.

Przeprowadzone reakcje umożliwiły syntezę serii 12 kopolimerów poly(FMST-co-ST) oraz poly(TFMST-co-ST) zawierających odpowiednio 10.2-49.7 mol% FMST oraz 10.6-48.3 mol% TFMST. Zgodnie z oczekiwaniami, zaobserwowano, że wraz ze zwiększeniem ilości fluorowanych monomerów użytych do reakcji spada wydajność reakcji polimeryzacji oraz zmniejszają się również średnie ciężary cząsteczkowe tworzonych kopolimerów (23700-1500 [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] dla FMST oraz 14600-1500 [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] dla TFMST). Badania kinetyki prezentowanych procesów kopolimeryzacji pozwoliły na wyznaczenie współczynników reaktywności monomerów r_i dla każdego z układów ($r_{\text{FMST}} = 0.08 \pm 0.02$ i $r_{\text{ST}} = 0.72 \pm 0.04$ oraz $r_{\text{TFMST}} = 0.00$ i $r_{\text{ST}} = 0.64 \pm 0.01$ w temperaturze 70 °C). Zastosowaną metodą obliczeniową była liniowa „udoskonalona” metoda Kelen’a-Tüdös’a (z ang. *extended Kelen-Tüdös linear method – EK-T*) [32], dzięki której uzyskuje się rezultaty bardzo zbliżone do otrzymywanych metodami nieliniowymi. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników reaktywności, jak i biorąc pod uwagę fakt, że fluorowane monomery nie tworzą homopolimerów oraz znacznie spowalniają proces polimeryzacji styrenu, można przypuszczać, że prezentowane polimery poly(F- α -MST-co-ST) są zbudowane z oligostyrenowych mikrobloków poprzedzielanych losowo pojedynczymi merami FMST oraz TFMST. Budowa mikrostrukturalna materiałów polimerowych ma bezpośredni wpływ na parametry fizykochemiczne, a w konsekwencji na ich właściwości aplikacyjne.

Ze względu na niezadowalające wartości średnich ciężarów cząsteczkowych kopolimerów poly(FMST-co-ST) oraz poly(TFMST-co-ST) podjęłam próby otrzymania odpowiednich makromolekuł korzystając z metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej.

KONTROLOWANA POLIMERYZACJA RODNIKOWA ZE STYRENEM

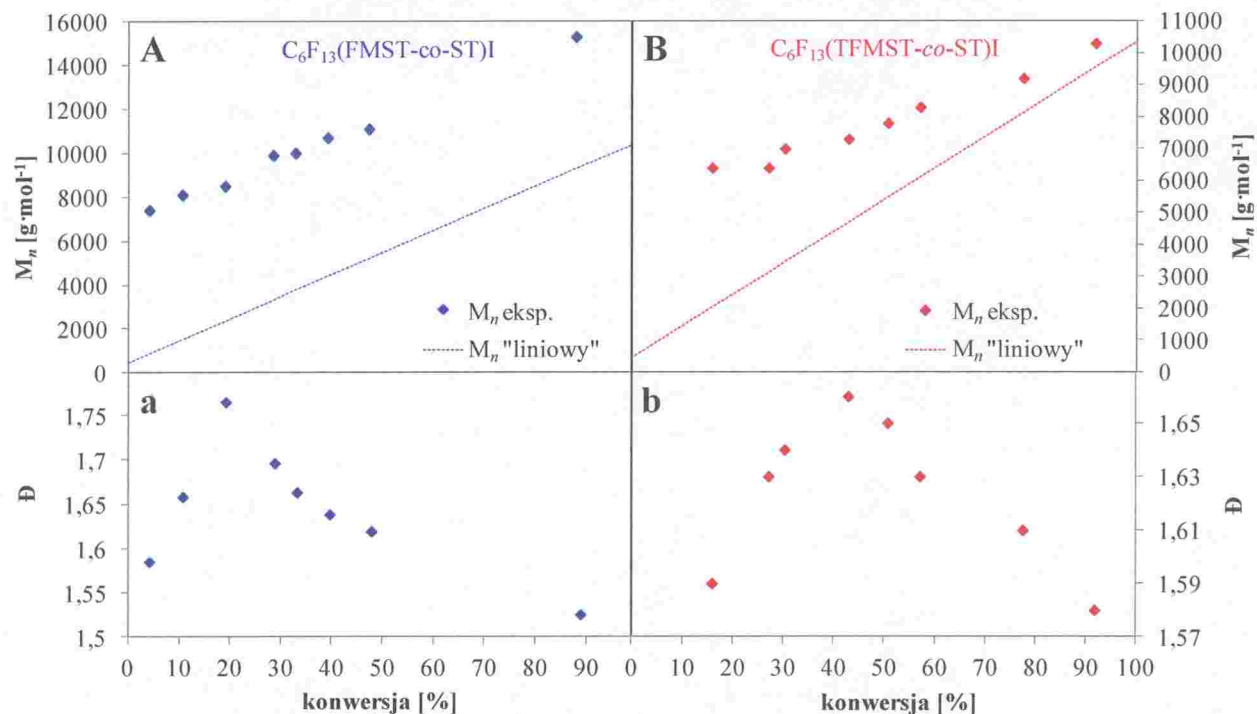
Różnorodne metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej znanych monomerów (styren, metakrylan) zostały już obszernie opisane w literaturze: polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP, z ang. *Atom transfer radical polymerization*) [33], polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi (NMP, z ang. *Nitroxide mediated polymerization*) [34, 35], polimeryzacja rodnikowa z udziałem odwracalnego przeniesienia addycyjno-fragmentacyjnego (RAFT, z ang. *Reversible addition fragmentation transfer*) [36], projektowanie makromolekularne przez wymianę ksantogianu (MADIX, z ang. *Macromolecular design for interchange of xanthate*) [37], (odwracalna) polimeryzacja z przeniesieniem atomu jodu ((R)ITP, z ang. *(Reversible) iodine transfer polymerization*) [38]. Procesy te umożliwiają syntetyzowanie ściśle zdefiniowanych polimerów pod kątem zarówno ciężarów cząsteczkowych (wysoka zgodność wartości faktycznych i teoretycznych oraz liniowa zależność pomiędzy M_n i konwersją monomeru) jak i struktury (synteza kopolimerów blokowych lub szczepionych [39]). Zakres opracowań dotyczących fluorowanych monomerów jest bardziej ograniczony, jednak ich analiza wykazuje, że najskuteczniejszą techniką jest ITP (z ang. *Iodine transfer polymerization*) [38, 40]. Jednakże kontrolowana kopolimeryzacja z fluorowanymi monomerami aromatycznymi nigdy nie była badana i stanowiła zagadnieniem wartę podjęcia systematycznych studiów. W pracy H3 przedstawiłam wyniki badań reaktywności fluorowanych monomerów α -metylostyrenowych w warunkach kontrolowanej kopolimeryzacji ze styrenem (Schemat 10). Serię statystycznych kopolimerów styrenu z α -trifluorometylostyrenem C_6F_{13} (TFMST-*co*-ST)I oraz α -fluorometylostyrenem C_6F_{13} (FMST-*co*-ST)I otrzymałam w reakcjach kontrolowanej polimeryzacji z przeniesieniem atomu jodu - ITP. Zastosowałam technikę polimeryzacji w masie/bloku przy użyciu jodoperfluoroheksanu ($C_6F_{13}I$) jako czynnika przeniesienia oraz 2,2'-azobis-(izobutyronitrylu) (AIBN) jako inicjatora. Reakcje prowadzone były w temperaturze 70 °C. Monomery mieszano ze sobą w stałym stosunku molowym (TFMST/FMST:ST, 10:90).



Schemat 10. Kopolimeryzacja ITP w masie α -fluorometylostyrenu (FMST) oraz α -trifluorometylostyrenu (TFMST) ze styrenem (ST) w obecności $C_6F_{13}I$ inicjowana AIBN w temperaturze 70 °C [H3].

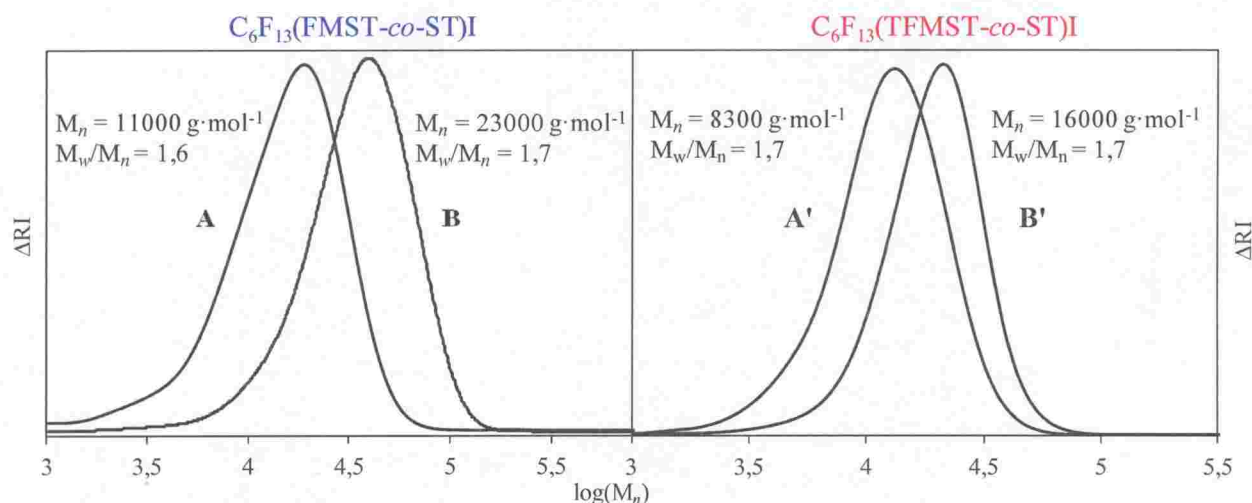
Dla obu układów polimeryzacyjnych przeprowadzono badania kinetyki reakcji. Zastosowanie klasycznego równania Mayo, umożliwiło wyznaczenie wartości stałych (C_{TI} , C_{ex}) charakterystycznych dla reakcji kontrolowanej polimeryzacji z przeniesieniem atomu jodu. Pierwsza z nich, to tak zwana stała przeniesienia C_{TI} (z ang. *transfer constant*), która określa skuteczność czynnika przeniesienia atomu jodu ($C_6F_{13}I$) dla danego układu polimeryzacyjnego. Natomiast stała C_{ex} (z ang. *exchange constant*) charakteryzuje jeden z etapów procesu polimeryzacji tzw. transfer degeneracyjny DT (z ang. *degenerative transfer*). Wartości stałych przeniesienia dla badanych układów reakcyjnych są równe odpowiednio $C_{TI(FMST)} = 1,4$ i $C_{TI(TFMST)} = 1,8$. Oznacza to, że jodek perfluoroheksylu ($C_6F_{13}I$) był bardziej wydajny w reakcjach kontrolowanej kopolimeryzacji z TFMST. Wartości C_{TI} są stosunkowo niskie, by reakcje polimeryzacji miały charakter polimeryzacji żyjących. Również, wartości stałych charakterystycznych dla reakcji DT ($C_{ex(FMST)} = 1,9$ and $C_{ex(TFMST)} = 1,7$) są niższe, niż dla analogicznej reakcji polimeryzacji styrenu. Oznacza to, że wprowadzenie fluorometylostyrenu (FMST/TFMST) obniża poziom kontroli kopolimeryzacji przez degeneracyjny transfer atomu jodu pomiędzy łańcuchami aktywnymi i uśpionymi. Jednak, liniowy wzrost mas cząsteczkowych wraz

ze wzrostem konwersji, a także delikatny spadek współczynnika polidispersyjności, są dowodem na to, że omawiane reakcje mają charakter polimeryzacji *pseudo-żyjącej* (Rysunek 3.).



Rysunek 3. Wykresy zależności liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych (M_n , wykresy A i B) oraz współczynnika polidispersyjności polimeru (\bar{D} , wykresy a i b) od konwersji monomerów dla reakcji kopolimeryzacji ITP styrenu i fluorowanych pochodnych α -metylostyrenowych (\blacklozenge ST-FMST, \blacklozenge ST-TFMST) prowadzonych w masie w temperaturze 70 °C (stosunek molowy komonomerów $[ST]_0:[F-ST]_0 = (90:10)$, $C_6F_{13}I = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, and $AIBN = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Linie przerywane przedstawiają zależności teoretycznych M_n od konwersji monomerów, wyznaczonych na podstawie następujących wzorów: dla układu ST-FMST M_n „liniowy” = konwersja $\times 107([M]_0/[C_6F_{13}I]_0)$ (wykres A) oraz dla układu ST-TFMST M_n „liniowy” = konwersja $\times 111([M]_0/[C_6F_{13}I]_0)$ (wykres B) [H3].

Prawdopodobnym było, że otrzymane w ten sposób kopolimery $C_6F_{13}(\text{FMST-co-ST})I$ oraz $C_6F_{13}(\text{TFMST-co-ST})I$ posiadały atom jodu na jednym z końców łańcucha. Dzięki czemu, ω -sfunkcjonalizowane makromolekuły ulegały reakcjom wydłużania łańcucha, gdy do układów polimeryzacyjnych dodawałam kolejne porcje monomerów. Obserwowane wydłużanie łańcucha polimerowego poprzez degeneracyjny transfer było kolejnym dowodem kontrolowanego charakteru badanych reakcji polimeryzacji (Rysunek 4). Chociaż, widoczne na chromatogramach SEC nieznaczne ogonowanie pików w zakresie małych ciężarów cząsteczkowych mogło być spowodowane obecnością tzw. „martwych” łańcuchów (z ang. *dead chains* - makromolekuł nie posiadających atomu jodu na jednym z końców łańcucha), których tworzenia nie można uniknąć w procesach odwracalnego przeniesienia.



Rysunek 4. Chromatogramy SEC produktów procesu wydłużania łańcuchów w reakcjach kopolimeryzacji ITP w masie/bloku styrenu z: **FMST** (lewy chromatogram) *etap pierwszy (A)* warunki reakcji $[C_6F_{13}I]_0 = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[AIBN]_0 = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[ST]_0 = 16.9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[FMST]_0 = 1.89 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ reakcja prowadzona do osiągnięcia konwersji = 52 %; *etap drugi (B)* wprowadzenie do układu kolejnej porcji monomerów (taka sama ilość jak w etapie pierwszym) drugi etap reakcji prowadzony do osiągnięcia konwersji = 50 %; oraz **TFMST** (prawy chromatogram) *etap pierwszy (A')* warunki reakcji $[C_6F_{13}I]_0 = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[AIBN]_0 = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[ST]_0 = 15.9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[FMST]_0 = 1.77 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ reakcja prowadzona do osiągnięcia konwersji = 61 %; *etap drugi (B')* wprowadzenie do układu kolejnej porcji monomerów (taka sama ilość jak w etapie pierwszym) drugi etap reakcji prowadzony do osiągnięcia konwersji = 72 % [H3].

Metoda polimeryzacji z przeniesieniem atomu jodu (ITP) umożliwiła syntezę serii 10 nowych, fluorowanych kopolimerów styrenowych C_6F_{13} poly(TFMST-co-ST)I, C_6F_{13} poly(FMST-co-ST)I o zdefiniowanych ciężarach cząsteczkowych odpowiednio dla kopolimerów od $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ do $43000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz od $15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ do $65000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabela 2) [H3].

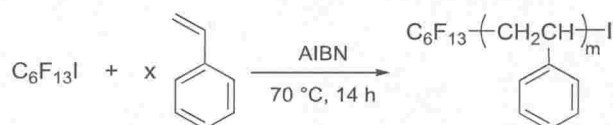
Tabela 2. Kopolimeryzacja ITP w masie α -fluorometylstyrenu (FMST) oraz α -trifluorometylstyrenu (TFMST) ze styrenem (ST) w obecności $C_6F_{13}I$ inicjowana AIBN w temperaturze $70 \text{ }^\circ\text{C}$; $[F-ST]_0/[ST]_0 \approx 1:9$.

l.p.	$[F-ST]_0/[ST]_0/[C_6F_{13}I]_0/[AIBN]_0$	Konwersja ^a [%]	Wydajność [wt%]	M_n teor. ^b [g·mol ⁻¹]	M_n eksp. ^c [g·mol ⁻¹]	\mathcal{D}^c
<i>Kontrolowana kopolimeryzacja FMST ze ST</i>						
1	31/281/3.4/1.0	89	57	9000	15000	1.5
2	63/563/3.4/1.0	80	44	16000	18000	1.5
3	125/1125/3.4/1.0	64	31	26000	24000	1.5
4	273/2228/3.5/1.0	60	20	48000	51000	1.6
5	500/4500/3.5/1.0	35	19	56000	65000	1.7
<i>Kontrolowana kopolimeryzacja TFMST ze ST</i>						
6	30/273/3.4/1	83	43	8700	10000	1.6
7	59/529/3.3/1	74	31	15100	15000	1.6
8	111/1000/3.1/1	49	25	20100	20000	1.6
9	273/2228/3.5/1	43	15	34800	34000	1.6
10	500/4500/3.5/1	27	9	42600	43000	1.6

^a wyznaczone w oparciu o analizę ^1H i ^{19}F NMR; ^b teoretyczne liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe (M_n) wyznaczone uwzględniając konwersję monomerów; ^c liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe (M_n) oraz współczynnik polidispersyjności (\mathcal{D}) wyznaczone na podstawie analizy SEC z wzorcem polistyrenowym.

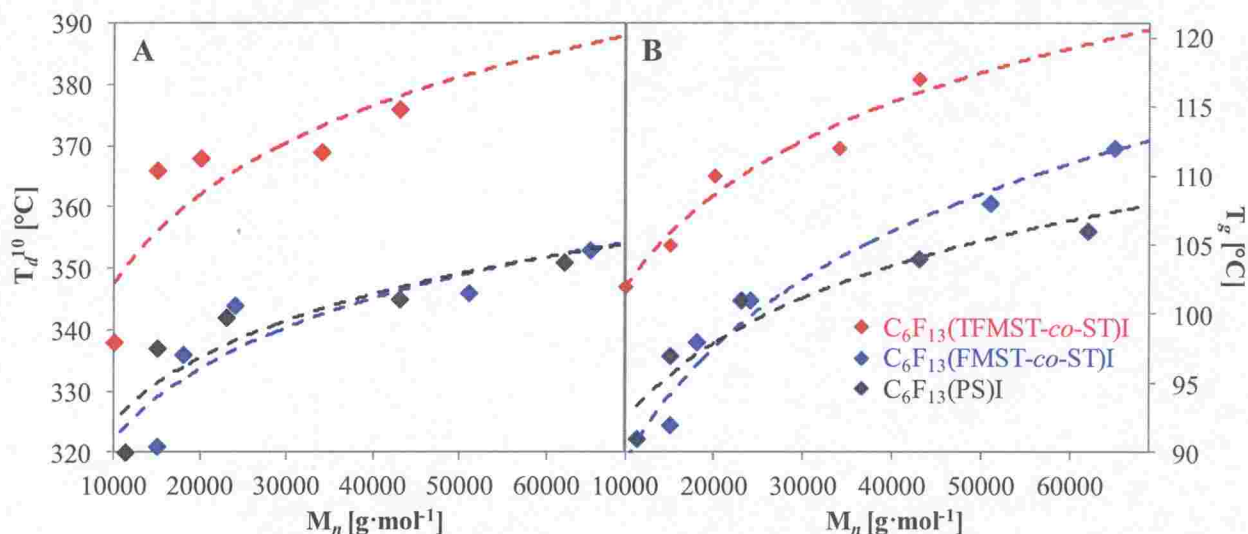
BADANIA FIZYKOCHEMICZNE FLUOROWANYCH POLIMERÓW AROMATYCZNYCH

Kolejny etap badań miał na celu określenie wpływu obecności fluorowanych grup metylowych w łańcuchu bocznym polimeru na jego właściwości termiczne oraz powierzchniowe. W tym celu przeprowadziłam serię kontrolowanych reakcji homopolimeryzacji styrenu ST (Schemat 11), co umożliwiło syntezę homopolimerów styrenowych $C_6F_{13}(PS)I$ o zdefiniowanych ciężarach cząsteczkowych w zakresie od $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ do $55000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Schemat 11. Polimeryzacja ITP w masie styrenu w obecności $C_6F_{13}I$ inicjowana AIBN w temp. 70°C .

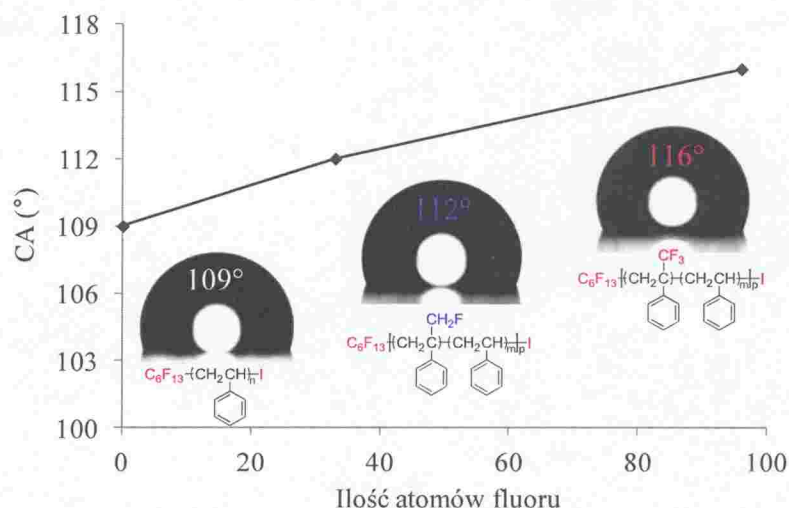
Trwałość termiczną serii niepolarnych kopolimerów $C_6F_{13}(\text{TFMST-co-ST})I$, $C_6F_{13}(\text{FMST-co-ST})I$ zbadałam przy użyciu analizy termogravimetrycznej (TGA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), oraz porównałam z danymi otrzymanymi z analiz TGA i DSC wykonanych dla homopolimerów styrenu $C_6F_{13}(PS)I$ (Rysunek 5). Rezultaty badań termicznych pokazały, że obecność fluorowanych grup metylowych w makrocząsteczkach wpływa znacząco zarówno na temperaturę zeszklenia polimerów (T_g), jak i temperaturę, w której polimer traci 10% swojej masy (T_d^{10}). Obie temperatury (T_g i T_d^{10}) rosną wraz z zawartością atomów fluoru w łańcuchu oraz ze wzrostem średnich ciężarów cząsteczkowych. Polimery posiadające w swej strukturze mer tryfluorometylostyrenowe $C_6F_{13}(\text{TFMST-co-ST})I$ są znacznie bardziej termostabilne od monofluorowanych bądź niefluorowanych analogów polistyrenowych. Obecność fluorowanych grup metylowych powoduje zahamowanie degradacji polimerów wywołanej reakcjami β -eliminacji, które można obserwować w przypadku polistyrenu czy poli(α -fluorostyrenu), co ma ogromny wpływ na zwiększenie trwałości termicznej otrzymywanych materiałów polimerowych [H3, H7].



Rysunek 5. Trwałość termiczna kopolimerów otrzymanych w reakcjach polimeryzacji ITP [$C_6F_{13}(\text{TFMST-co-ST})I$, $C_6F_{13}(\text{FMST-co-ST})I$, $C_6F_{13}(PS)I$]; (wykres A) Porównanie temperatur 10% utraty masy (T_d^{10}) versus liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych (M_n); (wykres B) Porównanie temperatur zeszklenia (T_g) versus liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych (M_n) [H3].

Dla omawianych kopolimerów $C_6F_{13}(\text{TFMST-co-ST})I$, $C_6F_{13}(\text{FMST-co-ST})I$ oraz $C_6F_{13}(PS)I$ przeprowadzono również badania stopnia zwilżalności powierzchni nimi pokrytych. Warstwy polimerowe nakładano na sfunkcjonalizowane związkami alkylsilanowymi powierzchnie szklane. Rysunek 6 przedstawia zależność wartości kąta zwilżania powierzchni polimerowych (CA) od ilości atomów fluoru wbudowanych w łańcuchy boczne struktury polimerów. Wbudowanie w strukturę polistyrenu merów posiadających fluorometylowe łańcuchy boczne wpływa na

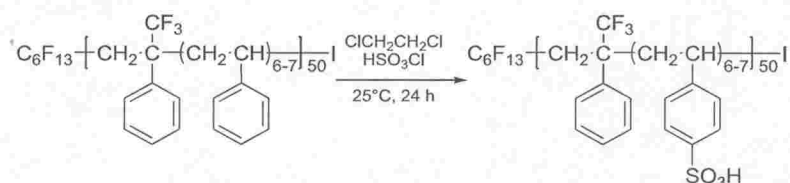
właściwości powierzchniowe tych materiałów zwiększając ich hydrofobowość. Największe zmiany obserwowane były dla kopolimerów $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$ posiadających trifluorometylowe grupy boczne [H3].



Rysunek 6. Zależność wartości kąta zwilżania wyznaczonych dla sfunkcjonalizowanych powierzchni szklanych pokrytych polimerami [$C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$, $C_6F_{13}(FMST-co-ST)I$, $C_6F_{13}(PS)I$] versus ilość atomów fluoru wbudowanych w polimerowe łańcuchy boczne [H3].

MODYFIKACJE FLUOROWANYCH POLIMERÓW AROMATYCZNYCH

Otrzymane i scharakteryzowane dotychczas kopolimery $C_6F_{13}(F-\alpha-MST-co-ST)I$ zawierają w swej strukturze grupy funkcyjne (pierścienie aromatyczne, atom jodu znajdujący się na jednym z końców łańcucha polimerowego), które można dalej przekształcać i modyfikować. Pierwsze próby modyfikacji nowych materiałów polimerowych polegały na wprowadzeniu grup sulfonowych do pierścieni aromatycznych niepolarnego polimeru, co znacząco zmienia jego właściwości fizykochemicznych. W celu otrzymania sulfonowanych pochodnych kopolimeru $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$, przeprowadziłam reakcję sulfonowania wykorzystując kwas chlorosiarkowy HSO_3Cl i 1,2-dichloroetan (Schemat 12).

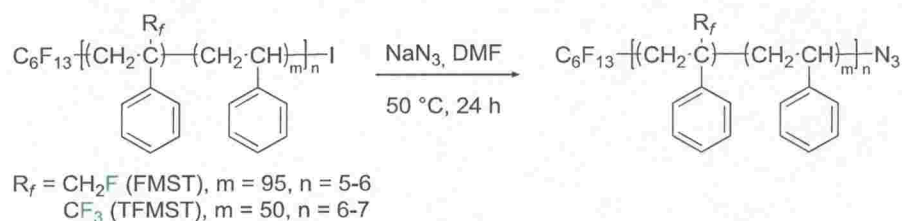


Schemat 12. Przykładowa reakcja sulfonowania kopolimerów $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$ ($M_n=43000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Wyizolowane sulfonowe pochodne kopolimeru $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$ charakteryzowałam za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Wszystkie otrzymane widma FT-IR badanych polimerów wykazywały obecność pasm pochodzących od charakterystycznych grup funkcyjnych wchodzących w skład łańcuchów polimerowych, tj. szerokie, rozmyte pasmo pochodzące od wiązania O-H grupy sulfonowej (3432 cm^{-1}), asymetryczne ($1715, 1639\text{ cm}^{-1}$) i symetryczne ($1035, 1006\text{ cm}^{-1}$) drgania rozciągające wiązania S=O grupy sulfonowej, pasma w zakresie $2770-2960\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające wiązania C-H) oraz $1550-1630\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające wiązań C=C) pierścieni aromatycznych, pasma charakterystyczne dla drgań wiązań C-X, odpowiednio C-F grupy trifluorometylowej (1220 cm^{-1}), C-F grupy difluorometylenowej ($1127-1192\text{ cm}^{-1}$) oraz silny sygnał drgań wiązania C-I (579 cm^{-1}). Ponadto, pasmo przy 833 cm^{-1} wyraźnie wskazywało na obecność *para*-/1,4- podstawionych pierścieni aromatycznych w strukturze analizowanych polimerów. Oznacza to, że w prezentowanych reakcjach sulfonowania kopolimerów $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$, grupa sulfonowa była wprowadzana selektywnie tylko do zaktywowanych pierścieni merów styrenowych. Natomiast mery trifluorometylostyrenowe pozostawały niepodstawione. Jest to,

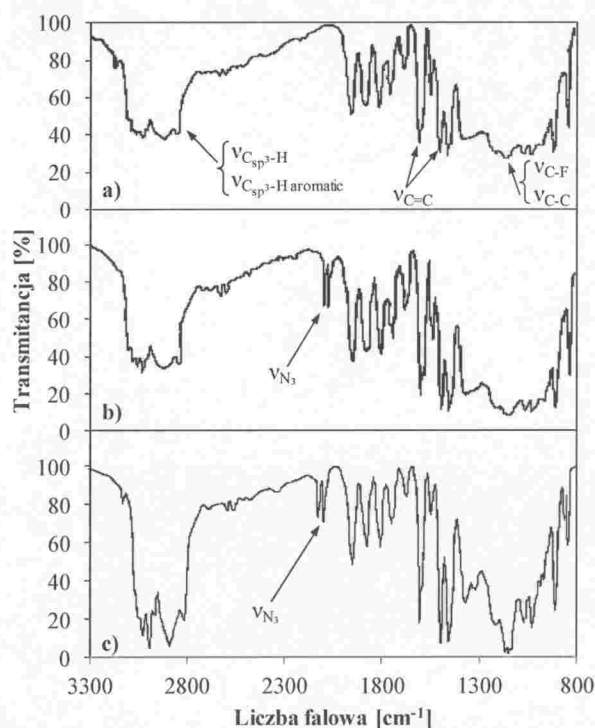
najprawdopodobniej spowodowane silnym efektem wyciągającym elektrony, indukowanym przez grupę trifluorometylową. Ujemny efekt indukcyjny dezaktywuje pierścień aromatyczny w reakcjach elektrofilowej substytucji aromatycznej (S_EAr), do których zaliczana jest reakcja sulfonowania.

W kolejnym etapie badań przeprowadziłam próby przekształcenia terminalnych podstawników jodkowych polimeru w odpowiednie azydki [H3]. W tym celu, wybrane kopolimery $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$ oraz $C_6F_{13}(FMST-co-ST)I$ poddałam reakcji z trzykrotnym nadmiarem azydku sodu. Reakcje prowadzono w dimetyloformamidzie (DMF) w temperaturze ok. 50 °C przez 24 godziny (Schemat 13).



Schemat 13. Synteza azydo-pochodnych kopolimerów $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)N_3$ oraz $C_6F_{13}(FMST-co-ST)N_3$ [H3].

Wyizolowane kopolimery $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)N_3$ oraz $C_6F_{13}(FMST-co-ST)N_3$ zawierające terminalne ugrupowanie azydkowe scharakteryzowałam za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Rysunki 7b i 7c przedstawiają widma FT-IR otrzymanych pochodnych. W prezentowanych widmach oprócz pasm w zakresach $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, $1400-1600$ oraz $2750-2800\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla drgań rozciągających wiązań C-F, C=C oraz C-H, zaobserwowałam również dwa intensywne pasma przy 2083 and 2128 cm^{-1} , przypisywane zwykle asymetrycznym drganiom rozciągającym terminalnych grup azydkowych. Podwojenie sygnału można wyjaśnić sprzężeniem Fermiego, które występuje, gdy energie dwóch przejść oscylacyjnych (często przejścia podstawowego i nadtonu lub tonu złożonego) o takiej samej symetrii są do siebie zbliżone.



Rysunek 7. Widma spektroskopii w podczerwieni następujących kopolimerów: (a) $C_6F_{13}(FMST-co-ST)I$ ($M_n = 65\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); (b) $C_6F_{13}(FMST-co-ST)N_3$ ($M_n \approx 65\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) oraz (c) $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)N_3$ ($M_n \approx 43\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

4.3. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć oraz dalsze plany badawcze

Przedstawiony cykl prac **H1-H7** zawiera wyniki badań, których celem było opracowanie syntezy fluorowanych pochodnych styrenowych, sprawdzenie ich reaktywność w warunkach polimeryzacji rodnikowej, stworzenie nowych materiałów fluoropolimerowych oraz badania zarówno ich struktury, wprowadzania modyfikacji, jak i wpływu fluorowanych grup funkcyjnych na właściwości fizyczne i chemiczne. Zgodnie z przyjętym kierunkiem badań, poniżej przedstawiam najważniejsze wyniki i osiągnięcia ze szczególnym uwzględnieniem tych, które zawierały elementy nowości naukowej:

1. Opracowałam efektywne i ekonomiczne ścieżki syntetyczne, dostosowane do otrzymywania w kilkugramowej skali szeregu fluorometylowych pochodnych styrenu z niepodstawionym pierścieniem aromatycznym (α -monofluorometylostyren, *FMST*; α -difluorometylostyren, *DFMST*; α -trifluoro-metylostyren, *TFMST*) oraz posiadające grupy funkcyjne w pozycji para do fluorowanych podstawników propylenowych (4-bromo- α -monofluorometylostyren, *4-BrFMST*; 4-(3-fluoroprop-1-en-2-ylo)fenylo-fosfonian dietylu, *4-PFMST*, 4-bromo- α -trifluorometylo-styren, *4-BrTFMST*; 4-(3,3,3-trifluoroprop-1-en-2-ylo)fenylofosfonianu dietylu, *4-PTFMST*).
2. Otrzymałam i scharakteryzowałam nowe fluorowe terpolimery poly(VDF-*ter*-CTFE-*ter*-TFMST) wykorzystując reakcje konwencjonalnej indukowanej terpolimeryzacji rodnikowej
3. Na podstawie badań reakcji konwencjonalnej kopolimeryzacji fluorowanych pochodnych α -metylostyrenu ze styrenem oraz biorąc pod uwagę współczynniki reaktywności monomerów wyznaczonych dla obu układów polimeryzacyjnych, zaproponowałam, że polimery poly(F- α -MST-*co*-ST) są zbudowane z oligostyrenowych mikrobloków poprzedzielanych losowo pojedynczymi merami FMST lub TFMST.
4. Wykazałam, że badane reakcje kopolimeryzacji rodnikowej fluorometylowych pochodnych styrenu ze styrenem przy zastosowanie jodku perfluoroheksylu ($C_6F_{13}I$) mają charakter polimeryzacji *pseudo*-żyjącej, co umożliwiło syntezę ściśle zdefiniowanych pod kątem ciężarów cząsteczkowych fluorowych polimerów aromatycznych.
5. Otrzymałam w reakcjach kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu jodu szereg nowych niepolarnych fluorowych kopolimerów $C_6F_{13}(FMST-co-ST)I$ i $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)I$, które dzięki posiadanym grupom funkcyjnym mogłam dalej modyfikować. Wykorzystując obecność terminalnych podstawników jodkowych otrzymałam ω -azydo sfunkcjonalizowane fluorowe kopolimery $C_6F_{13}(FMST-co-ST)N_3$ i $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)N_3$. Wszystkie nowe fluoropolimery aromatyczne scharakteryzowałam dostępnymi metodami fizykochemicznymi.
6. Wykazałam, że wprowadzenie nawet niewielkiej ilości fluorometylowych merów styrenowych w strukturę polistyrenu, szczególnie z grupami CF_3 , wpływa znacząco na poprawienie właściwości termicznych (T_d^{10} , T_g) i powierzchniowych (CA) otrzymanych polimerów.

Otrzymane dotychczas kopolimery zawierające w swej strukturze aromatyczne fragmenty fluorometylowe wykazują bardzo ciekawe właściwości termiczne oraz powierzchniowe i jako nowe substancje fluoropolimerowe mają potencjalne zastosowanie do wytwarzania polimerowych materiałów elektrolitycznych, a dalszej perspektywie membran do polimerowych ogniw paliwowych. W przyszłości planuję przeprowadzenie badań z wykorzystaniem ω -azydo modyfikowanych kopolimerów $C_6F_{13}(FMST-co-ST)N_3$ oraz $C_6F_{13}(TFMST-co-ST)N_3$, do otrzymywania kolejnych, nowych materiałów polimerowych. Badania te wydają się być interesujące i bardzo cenne z uwagi na duże zainteresowanie wykorzystaniem reakcji „klik” z innymi polimerami funkcyjnymi, prowadzących do powstania kopolimerów blokowych lub reakcje sieciowania krzyżowego (cross-linking).

4.4. Cytowana literatura

- [1] Bae, J.-M.; Honma, I.; Murata, M.; Yamamoto, T.; Rikukawa, M.; Ogata, N. „Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells” *Solid State Ionics* **2002**, *147*, 189-194.
- [2] Connolly, D. J.; Gresham W. F. „Fluorocarbon vinyl ether polymers” **1966**, US Patent 3,282,875.
- [3] Smith, D. W.; Iacono, S. T.; Iyer, S. S. „Handbook of Fluoropolymer Science and Technology” Wiley: Hoboken, New Jersey, **2014**.
- [4] Banerjee, S. „Handbook of Specialty Fluorinated Polymers”, 1st Edition, Preparation, Properties and Applications, Amsterdam, Elsevier, **2015**.
- [5] Ameduri, B. and Sawada, H. (Eds) „Fluorinated Polymers: Volume 1: Synthesis, Properties, Processing and Simulation”, Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-78262-415-8, **2016**.
- [6] Schnabel, W. „Polymer degradation. Principles and practical applications”, Akademie-Verlag, Berlin, **1981**.
- [7] Buchi, F. N.; Gupta, B.; Haas, O.; Scherer, G. G. „Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells: *Electrochim. Acta* **1995**, *40(3)*, 345-353.
- [8] Kai, T.; Tsuru, T.; Nakao, S.; Kimura, S. „Preparation of hollow-fiber membranes by plasma-graft filling polymerization for organic-liquid separation” *J. Membr. Sci.* **2000**, *170*, 61-70.
- [9] Finsterwalder, F.; Hambitzer, G. „Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization” *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 105-124.
- [10] Bae, B.; Chun, B. H.; Ha, H. Y.; Oh, I. H.; Kim, D. „Preparation and characterization of plasma treated PP composite electrolyte membranes” *J. Membr. Sci.* **2002**, *202*, 245-252.
- [11] N. Chen, L. Hong, „Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride)” *Solid State Ionics* **2002**, *146*, 377-385.
- [12] Ostrovskii, D. I.; Torell, L. M.; Paronen, M.; Hietala, S.; Sundholm, F. „Water sorption properties of and the state of water in PVDF-based proton conducting membranes” *Solid State Ionics* **1997**, *97*, 315-321.
- [13] Hietala, S.; Koel, M.; Skou, E.; Elomaa, M.; Sundholm, F. „Thermal stability of styrene grafted and sulfonated proton conducting membranes based on poly(vinylidene fluoride)” *J. Mater. Chem.* **1998**, *5*, 1127-1132.
- [14] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, „Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)” *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587-4612.
- [15] Baldwin, M. G.; Reed, Jr., S. F. „Polymerization studies on allylic compounds. III. α (substituted methyl)styrenes”, *J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1968**, *6(9)*, 2627-2635.
- [16] Ueda, M.; Ito, H. „Radical reactivity of α -trifluoromethylstyrene”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 89-98.
- [17] Narita, T. „On the polymerization reactivity of fluorinated vinyl monomers”, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 613-627.
- [18] Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. „Synthesis of functional polymers-Vinylidene fluoride based fluorinated copolymers and terpolymers bearing bromoaromatic side-group” *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, **2004**, *42*, 5077-5097.
- [19] Kostov, G.; Tredwell, M.; Ameduri, B.; Gouverneur, V. „Kinetics of radical copolymerization of [1-(fluoromethyl)vinyl]benzene with chlorotrifluoroethylene” *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* **2007**, *45*, 3843-3850.
- [20] Tredwell, M.; Gouverneur, V. „Electrophilic fluorination of organosilanes” *Org Biomol Chem* **2006**, *4*, 26-32.

- [21] Luo, H.-Q.; Loh, T.-P. „Synthesis of aryl allylic fluorides by direct electrophilic fluorination of alkenes” *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1554-1556.
- [22] Hiyama, T.; Eds. *Organofluorine Compounds. Chemistry and Applications*; Springer: New York, **2000**.
- [23] Kuroboshi, M.; Hiyama, T. „Production of difluoromethylene compound” *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1992**, JP,04-264041,A.
- [24] Hugenberg, V.; Haufe, G. „Oxidative Desulfurization-Difluorination of Alkyl Aryl Thioethers: Synthesis of ω -Substituted 1,1-Difluoroalkanes” *Synlett.*, **2008**, 106-108.
- [25] Miyaura, N.; Suzuki, A. „Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds” *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [26] Watanebe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. „Synthesis of Sterically Hindered Biaryls via the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids or their Esters with Haloarenes” *Synlett* **1992**, 207-210.
- [27] Sykes, A.; Tatlow, J. C.; Thomas, C. R. „A new synthesis of fluoro-ketones” *J. Chem. Soc.* **1956**, 835-839.
- [28] Tarrant, P.; Taylor, R. E. „Fluoroolefins. VI.¹ The Synthesis of Some α -Trifluoromethylstyrenes” *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 238-239.
- [29] Jiang, B.; Xu, Y. „Trifluoroisopropenylzinc reagent as a useful α -(trifluoromethyl)ethenyl carbanion synthetic equivalent. Preparation and palladium-catalyzed coupling with aryl halides” *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7336-7340.
- [30] Jiang, B.; Wang, Q.-F.; Yang, C.-G.; Xu, M. „ α -(Trifluoromethyl)ethenyl boronic acid as a useful trifluoromethyl containing building block. Preparation and palladium-catalysed coupling with aryl halides” *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4083-4085.
- [31] Magano, J.; Dunetz, J. R. “Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals” *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177-2250.
- [32] Tüdös, F.; Kelen, T.; Földes-Berazsnich, T.; Turcsányi, B. “Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. III. Linear Graphic Method for Evaluating Data Obtained at High Conversion Levels” *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1976**, *10(8)*, 1513-1540.
- [33] Hawker, C. J.; Bosman, A.W.; Harth, E. „New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations” *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [34] Matyjaszewski, K.; Xia, „Atom transfer radical polymerization” *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-3089.
- [35] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. „Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization” *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
- [36] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. „Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives” *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
- [37] Destarac, M.; Bzducha, W.; Taton, D.; Gauthier-Gillaizeau, I.; Zard, S. Z. „Xanthates as Chain-Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the *O*-Alkyl Group” *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1049-1054.
- [38] David, G.; Boyer, C.; Lacroix-Desmazes, P.; Ameduri, B.; Boutevin, B. „Use of Iodocompounds in Radical Polymerization” *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936-3962.
- [39] Saugeut, L.; Boyer, C.; Ameduri, B.; Boutevin, B. „Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)-*g*-poly(styrene) Graft Polymers Obtained by Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene” *Macromolecules* **2006**, *39*, 9087-9098.
- [40] Hansen, N.; Jankowa, K.; Hvilsted, S. „Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations” *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 255-293.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Studia magisterskie rozpoczęłam w roku 1997 na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i ukończyłam je w roku 2002. W okresie od października 2000 roku do stycznia 2001 roku przebywałam, jako stypendystka programu Socrates-Erasmus, w Instytucie Chemii Organicznej Uniwersytetu Arystotelesa w Salonikach w Grecji, zajmując się tematyką zastosowania reakcji Wittiga w syntezie winylowych pochodnych chinonów pod opieką Prof. Demetrios N. Nikolaidesa. W czerwcu 2002 roku uzyskałam tytuł magistra chemii za pracę zatytułowaną „Synteza i zastosowanie 1,1,3,3,3-pentafluoropropylu-*N,N*-dietyloaminy - selektywnego czynnika fluorującego”, którą wykonałam pod kierunkiem prof. dr hab. Henryka Koroniaka w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych.

W tym samym roku zostałam słuchaczem Studium Doktoranckiego i pod kierunkiem prof. H. Koroniaka rozwijałam tematykę podjętą w pracy magisterskiej. Moje badania dotyczyły zastosowania, adduktów amin drugorzędowych z 1,1,3,3,3-pentafluoropropenem, jako skutecznych i selektywnych nukleofilowych czynników fluorujących, umożliwiających przekształcanie związków hydroksylowych w odpowiednie pochodne fluoroorganiczne. Była to stosunkowo nowa tematyka w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych z tego powodu ważnym było zarówno poznanie mechanizmów badanych reakcji, jak i spektrum zastosowania nowych czynników fluorujących. W latach 2003-2005, dzięki czterem krótkoterminowym stażom naukowym (do 3 miesięcy) w Instytucie Chemii Organicznej, Westfälische Wilhelms-Universität Münster w Niemczech, podjęłam współpracę z grupą badawczą Prof. Günter'a Haufe'go. Badania prowadzone w Instytucie Chemii Organicznej Uniwersytetu w Münster miały na celu sprawdzenie skuteczności odczynników fluorujących w reakcjach ze związkami o bardziej złożonej budowie zawierających grupy hydroksylowe w otoczeniu różnych podstawników (pochodne kwasów tłuszczowych z terminalnym ugrupowaniem fluorohydrynowym, pochodne kwasów tłuszczowych z dwiema wicynalnymi grupami hydroksylowymi, fluorowane i niefluorowane alkohole allilowe). Otrzymane w ten sposób pochodne badałam pod kątem ich zdolności do tworzenia monowarstw na granicy faz woda/powietrze. Wyniki badań prowadzonych w trakcie studiów doktoranckich, zostały opublikowane w formie 2 publikacji w czasopiśmie z listy JCR, rozdziału w monografii oraz przedstawione w postaci 6 komunikatów i 3 prezentacji posterowych na konferencjach krajowych i zagranicznych. W czerwcu 2006 roku uzyskałam stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii UAM na podstawie rozprawy doktorskiej pod tytułem „Synteza i właściwości fluorujące adduktów amin drugorzędowych z 1,1,3,3,3-pentafluoropropenem”. W październiku 2006 roku rozpoczęłam pracę na stanowisku adiunkta w kierowanym przez Prof. H. Koroniaka Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych. W okresie od października do grudnia 2006 roku przebywałam również na podoktorskim stażu naukowym w Instytucie Chemii Organicznej Uniwersytetu w Münster, gdzie kontynuowałam badania nad syntezą i zastosowaniem fluorowanych pochodnych o aktywności powierzchniowej.

W maju 2008 roku rozpoczęłam dwuletni staż podoktorski w ramach programu stypendialnego Marie Curie 7. Programu Ramowego, oparty na współpracy renomowanych ośrodków Chemistry Research Laboratory, University of Oxford, Wielka Brytania oraz Institut Charles Gerhardt, Ecole Nationale Supérieure de Chemie de Montpellier, Francja. Pracując w grupach badawczych Prof. Véronique Gouverneur (OX) oraz Dr. Bruno Ameduri (MPL) prowadziłam interdyscyplinarne badania mające na celu syntezę nowych materiałów fluoropolimerowych o potencjalnym zastosowaniu do tworzenia membran w ogniwach paliwowych. Tematyka badań prowadzonych w ramach stażu podoktorskiego wpisuje się we współczesne trendy poszukiwania alternatywnych i ekologicznych źródeł energii. Projekt FLUPOL został również wybrany na temat jednego z artykułów serii "Historie sukcesu" ('Project Success Stories') publikowanej na stornach CORDIS (<http://cordis.europa.eu/>).

Umiejętności oraz wiedza zdobyte w trakcie stażu podoktorskiego połączone z wcześniejszymi doświadczeniami w zakresie syntezy fluoroorganicznej skłoniły mnie

do kontynuowania badań w tematyce związanej z tworzeniem nowych, funkcjonalnych fluoropolimerów. Podjęcie się nowej tematyki, która odbiega znacząco od dotychczas podejmowanych w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych czy na Wydziale Chemii wymagało ode mnie stworzenia warsztatu pracy oraz przyswojenia nowych i dostosowania istniejących metod badawczych, a co najważniejsze budowy zespołu badawczego. W tym celu wystąpiłam do Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego o dofinansowanie projektu badawczego pod tytułem: „Synteza fluorowanych pochodnych styrenowych i ich zastosowanie do tworzenia nowych materiałów polimerowych”, które zostało mi przyznane na okres ponad 3 lat (2011-2015). W 2013 roku rozpoczęłam również współpracę wtedy jeszcze magistrantką, a obecnie doktorantką naszego Wydziału mgr Joanną Wolską, która zajmuje się badaniami reaktywności fluorowanych monomerów aromatycznych w warunkach polimeryzacji rodnikowych. Doktorantka, zdobyła już spore doświadczenie podczas jednego z odbytych staży naukowych, czteromiesięcznego w University of Massachusetts Lowell, USA w grupie badawczej prof. Yuyu Suna (w ramach projektu NCBIr: UDA-POKL.04.01.01-00-109/13-00), który był bardzo owocny dla jej rozwoju naukowego. Od lutego br. pełnię funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim Pani Joanny Wolskiej, a owocem współpracy jak dotąd są 2 publikacje w czasopiśmie z bazy JCR w tym H4, 1 publikacja w czasopiśmie spoza bazy JCR H7, rozdział w książce *Polymer Engineering* oraz 2 rozdziały w monografiach w tym H6.

Ponadto, od czasu powrotu ze stażu podoktorskiego współpracuję z dr hab. Anną Szwajcą, która w naszym zakładzie zajmuje się badaniami procesów organizacji i wiązania cząsteczek związków organicznych w trwałe układy molekularne na podłożu stałym, co zaowocowało publikacją H3 (kolejna w recenzji). Równolegle podjęłam współpracę z dr Aleksandrą Wójcik oraz dr Anną Lewandowską-Andrałojć z Zakładu Fizyki Chemicznej, w ramach której zajmowałyśmy się syntezą nowych nanohybryd tlenku grafenu z barwnikami oraz charakterystyki tych nowych materiałów mających potencjalne zastosowanie w bateriach słonecznych czy procesach fotokatalitycznego wytwarzania wodoru (publikacja w recenzji). Od 2015 roku współpracuję z dr. Bartoszem Tylkowskim z Centre Tecnològic de la Química de Catalunya w Tarragonie w Hiszpanii. Owocem współpracy jest publikacja w *Physical Sciences Reviews* H7 oraz rozdział w książce *Polymer Engineering*. Kontynuuję również współpracę zapoczątkowane na stażu podoktorskim programu Marie-Curie, które zaowocowały publikacjami H1, H3, H5 (kolejna w recenzji).

Prowadzone obecnie przeze mnie badania zmierzają wyraźnie w kierunku opracowywania nowych, wydajnych metod syntezy fluorowanych monomerów, badania ich właściwości w warunkach polimeryzacji rodnikowej oraz zastosowania do wytwarzania nowych funkcjonalnych materiałów fluoropolimerowych.

J. Walkowiak-Kulikowska