



**Recenzja pracy doktorskiej mgr Adriana Franczyka
zatytułowanej
„Mono- i dwufunkcyjne silseskwioksany – synteza i zastosowania w
kompozytach polimerowych”**

Wysokie wymagania stawiane współczesnym materiałom generują rozwój technologiczny oraz dążność do uzyskiwania materiałów o coraz to nowych właściwościach. W szczególności materiały polimerowe są przykładem dynamicznego rozwoju i poszukiwań zarówno nowych związków wielkocząsteczkowych, różnorodnych połączeń kopolimerowych, jak również znanych połączeń ale o innej topologii i tym samym o innych właściwościach. Jednakże czyste wyroby polimerowe odznaczają się relatywnie słabymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi dlatego w celu ich poprawy stosuje się napełniacze. Najpopularniejszymi napełniaczami są różnego typu krzemionki, które są stosowane zarówno w formie podstawowej jak również z udziałem modyfikatorów. Odrębną grupę stanowią funkcjonalizowane silseskwioksany, które dzięki swej budowie są cennymi i niezwykle pożądanymi prekursorami nowoczesnych nanokompozytów i polimerów nanohybrydowych. Silseskwioksany są modelem krzemionki z w pełni dostępnymi grupami funkcyjnymi, dzięki czemu kilkuprocentowy dodatek do osnowy polimerowej pozwala wytworzyć kompozyt o znakomitych właściwościach wytrzymałościowych, a zarazem pozbawionych wad wynikających z użycia typowych napełniaczy. Główną zaletą tych pochodnych jest łatwość funkcjonalizacji na drodze przemian chemicznych, która prowadzi do uzyskania całej gamy związków o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych a także biologicznych. Ponadto poprzez grupy funkcyjne obecne w ich strukturze wiążą się chemicznie z polimerem i znacząco wpływają na poprawę właściwości użytkowych materiału. Możliwość wprowadzenia praktycznie dowolnej grupy funkcyjnej w naroża silseskwioksanu pozwala na wykorzystanie go jako nanonapełniacza do określonego typu osnowy polimerowej i



zaprojektowanie właściwości, tworzącego się nanokompozytu już na poziomie molekularnym.

Tematyka pracy doktorskiej wykonywanej pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca i prof. dr hab. Krzysztofa Matyjaszewskiego, dotyczy chemii związków krzemu i polimerów, i jest ściśle osadzona w problematyce badawczej realizowanej w Zespołach obu promotorów, będących światowej rangi specjalistami w tych dziedzinach. Prof. Marciniak odkrył i rozwinął nowatorskie metody syntezy różnorodnych połączeń krzemoorganicznych, w tym funkcjonalizowanych silseskwioksanów a prof. Matyjaszewski jest twórcą nowej metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, która stanowi przełom w tej dziedzinie a jego prace są jednymi z najczęściej cytowanych na świecie.

Ambitnym celem pracy sformułowanym przez doktoranta była synteza mono- i dwufunkcyjnych silseskwioksanów oraz zbadanie wpływu struktury otrzymanych związków na ich podstawowe właściwości fizyczne a także zastosowanie wybranych pochodnych w syntezie polimerów hybrydowych (w oparciu o kontrolowany proces polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu oraz polimeryzacją wolnorodnikową). i zbadanie ich właściwości.

Recenzowana praca została przedstawiona w klasycznej formie składającej się z 8 zasadniczych części: wstępu, części literaturowej, celu pracy, części doświadczalnej, wyników badań i ich omówienia, podsumowania i wniosków, literatury oraz spisu publikacji i wystąpień związanych z rozprawą doktorską.

Część literaturowa jest podporządkowana wspomnianemu wyżej celowi pracy i stanowi przegląd literatury n/t metod syntezy i właściwości mono- i dwufunkcyjnych silseskwioksanów oraz zastosowania metakryloksyfunkcyjnych pochodnych w syntezie polimerów liniowych i kopolimerów blokowych. Obszerny przegląd literatury, który sumarycznie obejmuje 230 pozycji został przedstawiony bardzo starannie i rzeczowo, stanowiąc spójną całość, co dowodzi, że doktorant doskonale rozumie poruszaną tematykę i z łatwością łączy poszczególne doniesienia literaturowe. Należy



także podkreślić, że opracowanie zostało przedstawione w bardzo przejrzystej i zrozumiałej formie i czyta się je z bardzo dużym zainteresowaniem co nie jest częstym zjawiskiem w przypadku rozpraw doktorskich.

W części doświadczalnej, oprócz standardowego spisu odczynników oraz metodologii badań, zostały przedstawione preparatyki obszernej grupy mono- i dwufunkcyjnych silseskwioksanów (60 związków), z których 43 to nowe pochodne. Tworzenie się związków o zakładanych strukturach potwierdzano za pomocą analizy magnetycznego rezonansu jądrowego. Pomijając fakt, że ilość wykonanych syntez jest bardzo duża (może nawet zbyt duża jak na jedną pracę) to w przypadku nowych pochodnych charakterystyka spektroskopowa powinna być pełna. Natomiast dla niektórych związków (przykładowo pochodnych 29-37) ograniczono się wyłącznie do analizy ^{29}Si NMR, która potwierdza strukturę silseskwioksanów ale nie mówi nic o grupach organicznych przyłączonych do rdzenia silseskwioksanowego. Niezrozumiała dla mnie jest także możliwość identyfikacji izomerów β i α dla pochodnych 51 i 52 (które co prawda nie są nowymi związkami), w oparciu o analizę ^{29}Si NMR. W kolejnym podrozdziale (4.6) opisana została metodyka syntezy 25 polimerów w oparciu o proces ATRP oraz polimeryzacje wolnorodnikową. Z obowiązku recenzenta muszę zauważyć, że tytuł tego podrozdziału jest nieprecyzyjny, gdyż ogranicza się wyłącznie do opisu preparatyki polimerów a nie przedstawia charakterystyki związków makromolekularnych.

Część badawcza składa się z 3 zasadniczych elementów, w których omówiono wyniki badań dotyczących syntezy mono- i dwufunkcyjnych silseskwioksanów oraz syntezy i właściwości wysokocząsteczkowych homopolimerów z udziałem metakryloksyfunkcyjnych silseskwioksanów. Surowcami wyjściowymi do syntezy monofunkcyjnych pochodnych były cztery, komercyjnie dostępne trisilanole (o budowie T8), które posiadały 7 podstawników będących grupami i-Bu, C_8H_{17} , c- C_5H_9 lub c- C_6H_{11} . Poprzez zamknięcie naroża klatki, przy użyciu trichloro- lub tetrachlorosilanu otrzymano w pełni skondensowane silseskwioksany klatkowe



zawierające jako podstawnik atom H lub Cl. Te ostatnie w wyniku hydrolizy przekształcano w monosilanole, które w dalszym etapie poddawano kondensacji z metakryloksypropylodimetylochlorosilanem lub dimetylochlorosilanem w wyniku której otrzymano kolejne monofunkcyjne pochodne. Zastosowana metoda kondensacji monosilanolu z odpowiednim organofunkcyjnym dimetylochlorosilanem okazała się być dobrą alternatywą do procesu hydrosililowania odpowiedniej olefiny za pomocą silseskwioksanu z podstawnikiem dimetylosiloksylowym. Kondensacja, w przeciwieństwie do procesu hydrosililowania nie jest procesem egzotermicznym, dzięki czemu ograniczone zostało tworzenie produktów ubocznych a w przypadku pochodnych metakrylowych zabezpieczało przed niepożądaną polimeryzacją. Pochodne metakrylowe zostały użyte w dalszej części badań, do syntezy wysokocząsteczkowych polimerów, natomiast pochodne z grupą wodorodimetylosiloksylową zastosowano do hydrosililowania różnorodnych olefin, dzięki czemu uzyskano całą gamę monofunkcyjnych pochodnych zawierających grupy hydroksylowe, epoksydowe, alkenylowe, pochodne bezwodnika kwasu salicylowego lub węglowego a także pochodne furanu. Sumarycznie w tej części badań otrzymano 36 pochodnych i dla większości z nich opracowano metodę syntezy w skali kilkudziesięciogramowej. Dla wybranych metakryloksyfunkcyjnych silseskwioksanów (szkoda, że tylko kilku) zbadano wpływ wprowadzonej, ósmej grupy na rozpuszczalność i właściwości termiczne. W ramach tych badań stwierdzono, że pochodne zawierające łącznik dimetylosiloksyłowy pomiędzy grupą metakryloksypropylową a rdzeniem silseskwioksanowym są lepiej rozpuszczalne, ze względu na większą swobodę rotacji dla takich pochodnych a tym samym niską energię sieci krystalicznej. Podobna sytuacja można zaobserwować w przypadku wodorosilseskwioksanu, który jest prawie nierozpuszczalny i wodorosferokrzemianu który wykazuje bardzo dobrą rozpuszczalność. Badania właściwości termicznych także wykazały, że struktura łańcucha łączącego klatkę z grupą metakrylową oraz rodzaj pozostałych 7 grup znacząco wpływają na temperaturę topnienia i krystalizacji



oraz stabilność termiczną. W ramach niniejszej pracy otrzymano także 8 dwufunkcyjnych pochodnych w oparciu o kondensację $\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ z dichlorometylosilanem i dalszym użyciu powstałego produktu w procesie hydrosililowania z heksadienem i olefinami zawierającymi grupy hydroksylowe. Te ostatnie umożliwiły otrzymanie (w wyniku kondensacji z chlorkiem metakroilu) dwufunkcyjnych pochodnych silseskwioxanów z dwoma grupami metakrylowymi. W dalszej części badań omówiono także syntezę nienasyconych pochodnych otrzymanych w oparciu o hydrosililowanie alkinów oraz diynów za pomocą wcześniej zsyntezowanych mono- i dwufunkcyjnych wodorosilseskwioxanów. Otrzymano i scharakteryzowano kolejne 17 pochodnych, z których większość to nowe związki, aczkolwiek w moim odczuciu ta część badań pomimo wielu walorów poznawczych mogłaby stanowić całkowicie odrębną pracę. Drugim zasadniczym elementem badań było zastosowanie 3 wybranych metakryloksyfunkcyjnych silseskwioxanów w procesie polimeryzacji ATRP oraz polimeryzacji rodnikowej. Wybór niniejszych pochodnych był spowodowany ich dobrą rozpuszczalnością w toluenie, w którym najczęściej prowadzi się proces polimeryzacji. Przeprowadzone badania doprowadziły do szeregu spektakularnych osiągnięć. Opracowana metoda polegająca na dodatku monomeru w trakcie procesu polimeryzacji ATRP umożliwiła otrzymanie polimerów o bardzo wysokich masach cząsteczkowych. W procesie tym otrzymano po raz pierwszy polimetakrylany zawierające w swej strukturze silseskwioxany z podstawnikami 2,4,4-trimetylopentylowymi. W oparciu o proces polimeryzacji rodnikowej otrzymano po raz pierwszy szereg analogicznych polimerów o masach cząsteczkowych sięgających 1 780 000 Daltonów. Ostatnim elementem badań było wyznaczenie właściwości termicznych wytworzonych polimerów oraz pomiar absolutnej średniej masy cząsteczkowej. Te ostatnie pomiary wykonano za pomocą techniki chromatografii żelowej z detektorem wielokątowego rozpraszania światła (MALLS). Przeprowadzone pomiary wykazały, że wyniki uzyskane tą techniką są zbliżone do wyników teoretycznych ale prawie dwukrotnie wyższe od tych rejestrowanych za pomocą



klasycznej chromatografii żelowej. W przypadku polimerów o bardzo dużych masach ta rozbieżność wzrasta jeszcze mocniej. Czy możliwe jest wyjaśnienie lub przybliżenie przyczyn tych rozbieżności?

Oceniając formę przedstawionej pracy mogę jednoznacznie stwierdzić, że praca doktorska mgr Adriana Franczyka jest napisana przejrzysto i bardzo starannie aczkolwiek zdarzają się drobne uchybienia. Są to głównie błędy literowe, z których większość można wyjaśnić jako tzw. „pomoc komputera”. Można także zauważyć niepewność w nazywaniu metakryloksyfunkcyjnych pochodnych silseskwioxanów, np. na str. 173 i 177 określenie „ ester propylowy kwasu metakryloksyowego” połączony z rdzeniem silseskwioxanowym jest dość niefortunne i niepotrzebnie komplikujące. Czy nie prościej określić tę pochodną jako silseskwioxan z podstawnikiem metakryloksypropylowym?

Powyższe uwagi (zarówno merytoryczne jak i edytorskie) mają marginalny wpływ na ocenę merytoryczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Koncepcja pracy jest dojrzała i bardzo dobrze przemyślana. Łączy aspekty badań katalitycznych, syntetycznych i analitycznych. Uzyskane wyniki badań są na najwyższym światowym poziomie a opracowane efektywne metody syntez mono- i dwufunkcyjnych silseskwioxanów stwarzają możliwość ich wykorzystania do syntezy wysokocząsteczkowych polimerów hybrydowych o bardzo wysokich i jak dotąd nieosiągalnych stopniach polimeryzacji. Głównym zarzutem może być jedynie zbyt duża ilość związków otrzymanych i opisanych w ramach jednej pracy, aczkolwiek czy to jest zarzut?

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr Adrian Franczyk wykonał bardzo obszerne badania eksperymentalne przy zastosowaniu szerokiej gamy nowoczesnych technik, zarówno syntetycznych (np. technika Schlenka) jak i analitycznych (badania NMR, GPC, MALLS, TG, DSC, itp.). Jego wybitne zdolności eksperymentatorskie zaowocowały wytworzeniem ogromnej (jak na jedną rozprawę doktorską) liczby nowych związków o dużym potencjale aplikacyjnym, a ich wartość i



element nowości zostały już zweryfikowane, czego przejawem jest pięć publikacji (w tym dwie już wydane) w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz liczne komunikaty i wystąpienia na konferencjach, w większości międzynarodowych.

Reasumując, praca doktorska mgr Adriana Franczyka wzbogaca w istotny sposób zasób wiedzy o funkcjonalizowanych silseskwioxanach a także o ich zastosowaniu w kontrolowanym procesie polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu i polimeryzacji wolnorodnikowej. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ogromną pracę doświadczalną, dobrze zaplanowaną i wykonaną przez Autora a także dobrze napisaną dysertację oraz spory dorobek naukowy, uważam, że recenzowana przeze mnie rozprawa zasługuje na wyróżnienie. Dlatego zwracam się do Komisji ds. Przewodu Doktorskiego o rozpatrzenie mojej propozycji wyróżnienia rozprawy doktorskiej mgr Adriana Franczyka.

Poznań, 28.08.2014 r.