



**Recenzja pracy doktorskiej mgr Joanny Karasiewicz zatytułowanej
„Fluorokarbofunkcyjne związki krzemooorganiczne jako prekursory materiałów
silnie hydrofobowych”**

Praca doktorska mgr Joanny Karasiewicz została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod promotorską opieką dr hab. Hieronima Maciejewskiego.

Celem pracy doktorskiej, mgr Joanny Karasiewicz było opracowanie efektywnych procedur syntezy znanych i nowych fluorofunkcyjnych pochodnych krzemooorganicznych (zarówno silanów, polisilokanów jak i silseskwioksanów), ich synteza oraz charakterystyka spektroskopowa. Drugim równorzędnym celem pracy było zbadanie właściwości powierzchniowych otrzymanych związków pod kątem ich wykorzystania jako materiałów o silnych właściwościach hydrofobowych. Warty podkreślenia jest fakt, że autorka będąc świadoma potencjalnych zastosowań syntezowanych związków za jeden z głównych celów pracy uznała badania ich właściwości hydrofobizujących. Praca stanowi kontynuację wcześniejszych badań prowadzonych w zespole, dotyczących syntezy i zastosowań funkcjonalizowanych związków krzemooorganicznych (zarówno niskocząsteczkowych jak i oligo- i polimerycznych).

Materiały o właściwościach silnie hydrofobowych są przedmiotem zainteresowania zarówno grup badawczych jak i koncernów produkcyjnych. Doktorantka postawiła sobie ambitne zadanie rozwinięcia tej tematyki poprzez syntezę oraz badanie właściwości powierzchniowych nowych fluorofunkcyjnych pochodnych krzemooorganicznych.

Przedstawiona do oceny praca składa się z trzech zasadniczych części: przeglądu literaturowego, części badawczej i części eksperymentalnej. Pracę uzupełnia wprowadzenie,

cel pracy, podsumowanie i wnioski, literatura oraz spis dorobku naukowego. Całość zawarta jest w ośmiu rozdziałach i liczy 190 stron.

Licząca 72 strony część literaturowa pracy obejmuje pięć podrozdziałów, w których autorka opisała podstawowe pojęcia ważne dla zrozumienia problematyki hydrofobizacji powierzchni, scharakteryzowała fluorofunkcyjne związki krzemoorganiczne, omówiła ich zastosowania oraz opisała metody syntezy. W ostatniej części doktorantka przedstawiła metody modyfikacji powierzchni oraz wytwarzania powłok hydrofobowych. Cytowana w tej części pracy literatura obejmuje 215 pozycji i uwzględnia najważniejsze publikacje i prace przeglądowe związane z tematyką rozprawy. Godnym podkreślenia jest fakt cytowania przez doktorantkę szeregu patentów. Część literaturowa obejmująca zagadnienia istotne dla prowadzonych badań, została napisana poprawnie i świadczy o gruntownej znajomości przez mgr Karasiewicz stanu wiedzy, w tym literatury patentowej.

W części eksperymentalnej pracy doktorantka umieściła niezbędne informacje dotyczące używanych odczynników i rozpuszczalników, opisała syntezę ważnych dla prowadzonych badań, niedostępnych handlowo reagentów a także syntezę kompleksu siloksylogowego rodzaju $[{\text{Rh}}(\text{OSiMe}_3)(\text{cod})_2]$, opisała metodykę syntez pochodnych fluorofunkcyjnych na drodze reakcji hydrosililowania, przedstawiła metody analizy i identyfikacji otrzymanych związków, w tym szereg zagadnień dotyczących pomiaru kąta zwilżania na modyfikowanych powierzchniach płytek szklanych. Ta część pracy została poprawnie opracowana i przedstawiona w przejrzysty sposób. Na podkreślenie zasługuje znajomość i umiejętność wykorzystania przez doktorantkę różnorodnych metod spektroskopowych i chromatograficznych do charakteryzacji otrzymanych przez siebie związków. W rozdziale nie dostrzegłem opisu warunków analiz GPC, które są dyskutowane w dalszej części pracy.

Rozdział piąty pracy zawierający omówienie wyników badań w naturalny sposób został podzielony na część dotyczącą poszukiwania warunków efektywnych syntez fluorofunkcyjnych związków krzemoorganicznych oraz część opisującą właściwości powierzchniowe otrzymanych związków. W rozdziale doktorantka opisała wyniki

poszukiwań efektywnych procedur syntezy fluorofunkcyjnych związków krzemoorganicznych na drodze reakcji hydrosililowania. Opisano efektywne procedury syntezy czterech fluorokarbofunkcyjnych silanów, dwóch siloksanów o różnej długości łańcucha, szeregu polisiloksanów z mieszanymi grupami funkcyjnymi tj. fluoroalkilową oraz glicydoksypropylową lub trimetoksy-sililoetylową a także ośmiu pochodnych sferokrzemianów zawierających mieszane grupy funkcyjne o różnym składzie. W celu obniżenia kosztów procesu poprzez uproszczenie metody izolacji produktu oraz umożliwienie recykulacji i ponownego użycia katalizatora na wybranej reakcji testowej zbadano możliwość prowadzenia reakcji w obecności siloksyłowego kompleksu rodu immobilizowanego w cieczy jonowej. Wykonane badania doprowadziły do znalezienia układu umożliwiającego recykulację katalizatora i jego co najmniej dziesięciokrotne ponowne użycie bez obniżenia aktywności katalitycznej.

Druga część badań przewidzianych do realizacji w ramach pracy obejmowała charakterystykę właściwości hydrofobowych otrzymanych związków. Właściwości hydrofobowe charakteryzowano za pomocą pomiarów kąta zwilżania zmodyfikowanych otrzymanymi związkami powierzchni płytek szklanych. Zasadniczym celem tej części badań było określenie czy otrzymane fluorofunkcyjne pochodne krzemoorganiczne umożliwiają uzyskanie powłok o wysokich kątach zwilżania i mogą być użyte jako nowe prekursory materiałów silnie hydrofobowych. W pierwszej kolejności wykonano badania gładkich powierzchni płytek szklanych zmodyfikowanych pochodnymi fluorofunkcyjnymi. Ta część badań pozwoliła wykazać, że tlen obecny w strukturze silanu nie wpływa na zmniejszenie właściwości hydrofobowych uzyskanych powłok. Najwyższe wartości kątów zwilżania powierzchni modyfikowanych na drodze czysto chemicznej ($110 - 112^\circ$) uzyskano dla płytek zmodyfikowanych fluorokarbofunkcyjnymi silseskwioksanami zawierającymi mieszane grupy funkcyjne. Naniesienie powłok na powierzchnie wstępnie zmodyfikowane poprzez pokrycie krzemionką (w celu uzyskania chropowatości) umożliwiło uzyskanie kątów zwilżania w zakresie $125-160^\circ$. Dla powierzchni wstępnie pokrytej krzemionką Aerosil 130 o uziarnieniu 16 nm a następnie chemicznie modyfikowanej fluorofunkcyjnym

silseskwioksanem uzyskano znaczącą wartość kąta zwilżania (160°). Przeprowadzone wstępne testy wykazały, że nanoszenie warstwowe krzemionek na powierzchnie szklane i dalsza modyfikacja związkami fluorofunkcyjnymi także umożliwia uzyskanie wysokich kątów zwilżania (do 151°). Całość części badawczej zawiera bogaty materiał eksperymentalny i została wykonana z należytą starannością.

Przedstawiona do recenzji praca jest estetyczna od strony edytorskiej. W pracy znalazły jednak się stosunkowo liczne błędy typograficzne i literówki. Autorka nie ustrzegła się niezręcznych sformułowań np. „struktura wody w formie ciekłej” (str. 13), wartości kątów zwilżania są trochę niższe” (str. 155). Przedstawione w pracy widma ^1H i ^{13}C NMR są mało czytelne zaś dane liczbowe w tabeli 5 str. 132 nie są zrozumiałe. Wskazane drobne błędy nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę pracy.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam pomyślne wykorzystanie katalitycznej reakcji hydrosililowania eterów allilowo fluoroalkilowych do syntezy nowych fluorofunkcyjnych silanów, siloksanów oraz sferokrzemianów, synteze oligo- i polisiloksanów oraz sferokrzemianów zawierających mieszane grupy funkcyjne, wykorzystanie prostego pomiaru kąta zwilżania jako testu umożliwiającego systematyczne porównanie właściwości hydrofobizujących otrzymanych materiałów, poznanie wpływu metody modyfikacji powierzchni na jej efektywność, wykazanie, że otrzymane fluorofunkcyjne pochodne krzemu nie ustępują a często przewyższają pochodne dostępne handlowo oraz otrzymanie powierzchni superhydrofobowych przez odpowiednią modyfikację fizyczną i chemiczną powierzchni płytek szklanych.

Efektom prowadzonych przez doktorantkę badań są cztery opublikowane prace, w tym jedna w prestiżowym „Organometallics” a także trzy wysłane do druku. Godnym podkreślenia jest fakt, że efektem pracy jest jeden patent oraz jedenaście zgłoszeń patentowych, w tym trzy międzynarodowe. Świadczy to o świadomości doktorantki kontekstu aplikacyjnego prowadzonych badań. Pod tym względem pracę należy uznać za wyróżniającą się.



Podsumowując stwierdzam, że mgr Joanna Karasiewicz w swojej pracy doktorskiej przedstawiła bogaty materiał doświadczalny zawierający istotne elementy nowości naukowej. Doktorantka wykazała się znajomością technik eksperymentalnych i właściwego ich stosowania. Uzyskane wyniki znacząco poszerzają dotychczasową wiedzę dotyczącą metod syntezy nowych fluorofunkcyjnych pochodnych krzemooorganicznych oraz możliwości ich wykorzystania jako materiałów o właściwościach silnie hydrofobowych.

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr Joanny Karasiewicz odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr Joanny Karasiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, uwzględniając wysoką, wyrażoną w niniejszej recenzji ocenę, wnoszę o rozważenie wyróżnienia pracy.

Poznań, 24 kwietnia 2013 roku

C. Pietraszuk