

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dn. 17.11.2022 r.

RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej mgr Julii Duszcak
pt. „Di- i tetrapodstawione silseskwioxany typu double-decker jako bloki
budulcowe układów molekularnych i makromolekularnych”**

Chemia związków hybrydowych na bazie klatek typu poliedrycznych silseskwioxanów POSS, double-decker DDSQ to stale rozwijający się trend badań związków krzemoorganicznych o olbrzymim potencjale aplikacyjnym. Selektywne otwieranie lub zamykanie struktur klatkowych, otrzymywanie układów di-, tetrapodstawionych, funkcjonalizacja reaktywnych ramion klatek, budowanie multifunkcyjnych segmentów do syntez makromolekuł stwarza praktycznie nieograniczone pole do projektowania nowych związków hybrydowych o unikalnych właściwościach. Spośród szeregu strategii otrzymywania otwartych tetrapodstawionych lub zamkniętych dipodstawionych klatek typu double-decker szczególnie skuteczna jest reakcja hydrosililowania. Zastosowanie tej metody jest możliwe do niekonwencjonalnych funkcjonalizacji reaktywnych ramion struktur klatkowych, ich łączenia w układy typu Janus czy otrzymywania kopolimerów z segmentami DDSQ. Najnowsze trendy projektowania nowych materiałów hybrydowych bazują na kontrolowanych procesach funkcjonalizacji otwartych tetrafunkcyjnych klatek DDSQ oraz ich zamkniętych dipodstawionych form.

Ten nurt badań stanowi sferę zainteresowań promotora Doktorantki, profesor Beaty Dudziec. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zastała wykonana w ramach projektu OPUS promotora pt. „Nowe perspektywy dla tetrafunkcyjnych silseskwioxanów typu double-decker jako molekularnych rusztowań dla reaktywnych grup organicznych”.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi klasyczną formę monografii zawierającą na 215 stronach część literaturową i cele pracy, wyniki badań własnych, część doświadczalną, podsumowanie i wnioski oraz literaturę. Ponadto, dołączono ankietę dorobku naukowego w tym wykaz publikacji, udział w konferencjach naukowych i projektach badawczych.

W części literaturowej Doktorantka umiejscawia swoje badania na tle aktualnego stanu wiedzy w rozwijanej tematyce. W trzech rozdziałach omawia aspekty strukturalne silseskwioxanów, metody ich modyfikacji w oparciu o reakcje stechiometryczne i katalityczne oraz ocenia potencjał aplikacyjny układów hybrydowych na bazie klatek POSS i DDSQ. Przegląd związków hybrydowych skoncentrowany jest na opisie silseskwioxanów typu double-decker o otwartych strukturach M_4T_8 -DDSQ-4Si oraz zamkniętych D_2T_8 -

WYDZIAŁ CHEMII

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

DDSQ-2Si odpowiednio z czterema lub dwoma reaktywnymi ramionami. Modyfikacja tych układów prowadzi do di- i tetrafunkcyjnych pochodnych lub makromolekularnych materiałów polimerowych z wbudowaną klatką DDSQ. Główny nurt opisywanych modyfikacji dotyczy reakcji katalitycznych hydrosililowania, metatezy krzyżowej, sililującego sprzęgania, reakcji sprzęgania Hecka, Sonogashiry, acylowania i alkiłowania Friedla-Craftsa. Całość bardzo dobrze wprowadza w tematykę pracy, wskazuje na odpowiednią znajomość stanu wiedzy i najnowszych trendów w eksplorowanej dziedzinie opartych na 289 odnośnikach literaturowych.

Praca jest praktycznie pozbawiona błędów edycyjnych, drobne uwagi to: Rys. 5, w podpisie rysunku wystąpił błąd w edycji wzoru produktu reakcji tetrasilanolu DDSQ-4OH z dimetylochlorosilanem, (DDSQ-4SiH), podobnie na str. 87 powinien być wzór klatki z ramieniem Si-Vi, na Rys. 8 brak jest wzorów strukturalnych deklarowanych w podpisie. Proponowałabym usunięcie słowa konsumpcja, Doktoranta stosuje je np. „największa konsumpcja układu”, „konsumpcja wiązania Si-H”, „czas konsumpcji”.

Następny, kluczowy rozdział, zawiera omówienie wyników badań, który jest zorganizowany w logiczny sposób, prezentujący syntezę i charakterystykę prefunkcjonalizowanych di- i tetrapodstawionych silseskwioxanów typu double-decker, badania ich reaktywności, otrzymywania układów makromolekularnych, hybryd typu Janus, modyfikacji ramion klatek pochodnymi fluorowanymi, fragmentami terpirodyńowymi.

Pierwszy etap badań to poszukiwanie efektywnych i selektywnych syntez silseskwioxanów DDSQ z dwoma lub czterema reaktywnymi grupami Si-H lub Si-CH=CH₂ zdolnych do dalszych modyfikacji z utrzymaniem architektury klatek krzemowo-tlenowych. Adaptacja klasycznych metod oraz ich wnikliwa analiza pozwoliła na optymalizację warunków reakcji oraz umożliwiła identyfikację nieznanych dotąd produktów wewnętrznej transformacji rdzenia klatek DDSQ. Otrzymana wyjściowa baza związków została poszerzona o analogi zawierające pomiędzy rdzeniem DDSQ a grupą funkcyjną Si-H lub Si-CH=CH₂ mostek -OSiMe₂. Ramiona klatek dalej rozbudowywano wykorzystując ich grupy funkcyjne w procesach hydrosililowania z olefinami i wodorosilanami. Dla reakcji hydrosililowania układu z DDSQ-4SiH z serią wybranych olefin oraz DDSQ-4OSiVi z silanami w obecności katalizatorów na bazie platyny otrzymano kilkanaście nowych związków z wysoką wydajnością i regioselektywnością. Kluczowe osiągnięcie tego etapu to opracowanie prostej, efektywnej strategii syntezy tetrafunkcyjnych klatek DDSQ. Difunkcyjne silseskwioxany to klasa związków bardziej eksplorowana w literaturze, jednak zaproponowana w pracy modyfikacja ramion za pomocą reakcji hydrosililowania jest nowym podejściem. Otrzymana seria dwufunkcyjnych diwodoro- oraz diwinylopodstawionych silseskwioxanów została idealnie zaprojektowana do syntezy naprzemiennego kopolimeru z precyzyjnie

WYDZIAŁ CHEMII

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

wbudowanymi jednostkami klatek DDSQ w łańcuch polimerowy. Na podstawie optymalizacji reakcji hydrosililowania jednostek monomerycznych można było oczekiwać spektakularnych wyników „polihydrosililowania” w syntezie makromolekuł. Przedstawione badania wskazują na duży nakład pracy eksperymentalnej, jednak nie osiągnięto na etapie testowym pełnej optymalizacji procesu syntezy kopolimerów o wysokiej i kontrolowanej masie cząsteczkowej. Nie jest to oczywiście zarzut tylko temat do rozważenia w dalszym planie pracy. Proces polimeryzacji prowadzono w warunkach określonych dla reakcji modelowych w zakresie selekcji katalizatora, rozpuszczalnika, temperatury, natomiast nie jest jasny wybór czasu reakcji polimeryzacji, 24h i 72h. Podobnie nie wyjaśniono sposobu izolowania i oczyszczania frakcji oligomerów i kopolimerów. Wydłużenie czasu reakcji polimeryzacji dla serii monomerów DDSQ-2SiVi/2OSiVi (różniących się mostkiem -OSiMe₂) z tym samym komonomerem nie wykazuje podobnego trendu w parametrach otrzymanych oligomerów. Obserwowana jest znaczna zmienność, szczególnie wzrasta z czasem wskaźnik dyspersyjności. Czy można nieznacznie uzupełnić dyskusję tych wyników i określić jakie ewentualnie można zaproponować dodatkowe pomiary lub modyfikacje procesu polimeryzacji w celu dalszej eksploracji tego fragmentu badań. Proszę o komentarz podczas publicznej obrony pracy. Otrzymane kopolimery badano pod względem ich właściwości termicznych, mechanicznych i kąta zwilżania. Stabilność termiczna może i powinna korelować ze strukturą i masą cząsteczkową otrzymanych materiałów kopolimerowych. W Tabeli 9 przedstawiono temperatury degradacji T_{5%} dla oligomerów otrzymanych po czasie polimeryzacji 24 i 72 h; jak wyjaśnić to zróżnicowanie w odniesieniu do parametrów przedstawionych w Tabeli 8? Podobnie można wyjaśnić dlaczego do badań właściwości mechanicznych wybrano serię materiałów otrzymanych w procesach polimeryzacji przebiegających w czasie 24h. Szczególna wirtuozeria jest widoczna w następnej części badań, czyli w projektowaniu nowych związków heteroklatkowych (układów typu Janus) opartych na łączeniu struktur typu monofunkcyjnych klatek T₈-POSS i diwinypodstawionych DDSQ. Otrzymano je w różnych konfiguracjach wynikających ze stechiometrii reakcji oraz zróżnicowania podstawników na atomach krzemu w klatkach POSS. Podobnie, jak w całym projekcie pracy doktorskiej, podstawowym narzędziem funkcjonalizacji związków był proces hydrosililowania. Pierwsze przykłady oparto na klasycznych monofunkcyjnych silseskwioksanach POSS z inertnymi grupami fenylowymi, izobutyłowymi, etylowymi, izooktyłowymi i jednym reaktywnym ramieniem Si-H lub Si-CH=CH₂. W efekcie otrzymano szereg kombinacji łączenia różnych klatek POSS w wyniku reakcji ich ramion, aktywnych w procesie hydrosililowania. Podstawniki fenylowe z kolei generują szersze pole modyfikacji otrzymanych związków poprzez ich jodowanie. Otrzymanie takich hybryd typu Janus

WYDZIAŁ CHEMII

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

z modułem POSS zawierającym reaktywne ramiona fenylowe po procesie jodowaniu stwarza dalsze możliwości funkcjonalizacji w reakcjach sprzęgania Hecka, Sonogashiry, Stilla, czy Suzuki. Doktorantka w tym zakresie skutecznie eksplorowała proces sprzęgania Hecka. W ten sam sposób formowano trójklatkowe układy zamykając dipodstawione double-decker'y monopodstawionymi POSS'ami. W tych przypadkach również zastosowano hydrosililowanie jako efektywne narzędzie łączenia segmentów a następnie jodowanie grup fenylowych.

Opracowane protokoły syntetyczne otrzymywania di- i tetrapodstawionych silseskwioksanów otwierają nowe możliwości modyfikacji ich struktury i projektowania materiałów o celowanych właściwościach. Materiały kompozytowe zawierające związki POSS lub DDSQ zwykle poprawiają właściwości termomechaniczne, w pracy podjęto próbę oceny ich wpływu na wartość przenikalności dielektrycznej. Stąd też zainicjowano wprowadzenie fluorowanych podstawników do ramion klatek DDSQ wykorzystując hydrosililowanie DDSQ-2SiH/2SiVi/2OSiVi z fluorowanymi alkenami i fluorowanymi silanami. Wszystkie reakcje podobnie jak poprzednie charakteryzowały się wysoką selektywnością tworzenia produktów β -podstawienia; jeden z otrzymanych materiałów charakteryzował się wyjątkowo niską wartością przenikalności dielektrycznej. Kontynuując badania w aspekcie poszukiwań potencjału aplikacyjnego dipodstawionych silseskwioksanów, nowe funkcje tych związków lokowano w projektowaniu ramion, tak otrzymano polimery koordynacyjne z jonami metali Fe^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} oraz potwierdzono możliwości zastosowania takich układów w materiałach fotoaktywnych.

Dyskusja wyników jest zwięzła i klarowna, zawiera trafnie skomponowane komentarze, dobór metod badawczych jest adekwatny do założonych celów. Opis wyników i przedstawione dane wskazują na wyjątkowe zaangażowanie i trud włożony w prace eksperymentalne wymagające wszechstronnej optymalizacji procesów katalitycznych, prowadzenia zawansowanych i pracochłonnych syntez i wnikliwej analizy korelacji struktura – właściwości otrzymanych związków.

Podsumowanie i wnioski jednoznacznie obrazują pełną realizację planu badań i osiągnięcie zamierzonych celów.

Pomimo kilku uwag stwierdzam, że mgr Julia Duszczyk w pracy doktorskiej przedstawiła wartościowy materiał eksperymentalny, w pełni zrealizowała plan badań, osiągnęła zamierzone cele, otrzymane wyniki badań znacząco poszerzają wiedzę w zakresie projektowania hybrydowych układów na bazie związków krzemooorganicznych. Wyniki pracy zostały opublikowane w cenionych czasopismach z obszaru chemii koordynacyjnej, organicznej i polimerów. Zarówno ilość jak i jakość prac jest imponująca i stanowi 10 publikacji: Chem. Commun. (IF=6.07), J. Inorg. Chem. (IF=2.551),

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

ChemCatChem (IF=5.497), Organometallics (IF=3.876), Polymers (IF=5.063), Materials (IF=3.601), Applied Materials and Interfaces (IF=9.229), Molecules (IF=4.927), Inorg. Chem. Front. (IF=6.830), European Polymer Journal (IF=5.546). Sumaryczny IF wg bazy (JCR) wynosi 53,19 co stanowi średnią 5.32 na pracę. Wyniki badań prezentowała na 11 konferencjach krajowych i zagranicznych. Doktorantka była stypendystką w grantie promotora OPUS oraz brała aktywny udział łącznie w 8 grantach finansowanych przez NCN i NCBiR.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Julii Duszcak spełnia wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz w §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnoszące o dopuszczenie mgr Julii Duszcak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ilość zgromadzonego materiału i jego jakość naukową wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, dn. 17.11.2022 r.

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Julii Duszczał
pt. „Di i tetrapodstawione silseskwioxany typu double-decker jako bloki budulcowe
układów molekularnych i makromolekularnych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Julii Duszczał spełnia wymogi określone w zarządzeniu nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżnienia rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM.

Praca doktorska została ukończona w ciągu 5 lat od rozpoczęcia studiów doktoranckich. Doktorantka zaprezentowała niezmiernie bogaty, różnorodny i nowatorski materiał, w pełni zrealizowała plan badań, osiągnęła zamierzone cele, otrzymane wyniki badań znacząco poszerzają wiedzę w zakresie projektowania hybrydowych układów na bazie związków krzemoorganicznych. Wyniki pracy zostały opublikowane w cenionych czasopismach z obszaru chemii koordynacyjnej, organicznej i polimerów. Zarówno ilość jak i jakość prac jest imponującą i stanowi 10 publikacji: *Chem. Commun.* (IF=6,07), *J. Inorg. Chem* (IF=2,551), *ChemCatChem* (IF=5,497), *Orgnometallics* (IF=3,876), *Polymers* (IF=5,063), *Materials* (IF=3,601), *Applied Materials and Interfaces* (IF=9,229), *Molecules* (IF=4,927), *Inorg. Chem. Front.* (IF=6,830), *European Polymer Journal* (IF=5,546). Sumaryczny IF wg bazy (JCR) wynosi 53,19 co stanowi średnią 5.32 na pracę. Publikacje są wieloautorskie, w jednej Doktorantka jest pierwszym autorem (*ChemCatChem*) a w jednej razem z Katarzyną Mitułą pierwszym i korespondencyjnym autorem (*Applied Materials and Interfaces*). Praca przedstawia bardzo różnorodny materiał od syntezy prefunkcjonalizowanych silseskwioxanów po układy kopolimerowe i funkcjonalne ligandy hybrydowe do koordynacji jonów metali. Analizując nawet klasyczne metody syntezy związków bazowych, czyli di- i tetrafunkcyjnych DDSQ otrzymała nieznane dotąd produkty wewnętrznej transformacji klatek DDSQ, dla których wyznaczyła struktury krystaliczne. Z ogromną swobodą i sukcesem zaprojektowała i otrzymała szereg związków o strukturze typu Janus łącząc różne klatki POSS i DDSQ, które dalej modyfikowała wykorzystując reakcje katalityczne na funkcjonalnych podstawnikach rdzeni aromatycznych. Hydrosililowanie to przewodnia reakcja wykorzystana przez Doktorantkę optymalnie i z wirtuozerią, szczególnie do syntezy nowych tetrafunkcyjnych otwartych klatek DDSQ. Przedstawiony materiał jest już doceniony co potwierdzają publikacje, jednak ten przedstawiony w rozprawie ma również ogromny potencjał, szczególnie w chemii polimerów.

Z pełnym przekonaniem rekomenduję przedstawioną do recenzji rozprawę mgr Julii Duszczał do wyróżnienia.

Jolanta Ejfler

