



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
czł. koresp. PAN
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 18.06.2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Kingi Stefanowskiej

z tytułu

***„Synteza i charakterystyka nienasyconych poliedrycznych silseskwioksanów
i sferokrzemianów na drodze reakcji hydrosililowania”***

opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki chemiczne

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

(pismo nr L.dz. WCH/117/JT/2020 z dn. 08.05.2020 r.)

Rozprawa doktorska mgr Kingi Stefanowskiej została zrealizowana w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz w Centrum Zaawansowanych Technologii – multidyscyplinarnej jednostce zorientowanej na prowadzenie zarówno badań podstawowych, jak i użytkowych, pod kierunkiem prof. UAM dra hab. Piotra Pawlucia oraz prof. UAM dra hab. inż. Jędrzeja Walkowiaka będącego promotorem pomocniczym w recenzowanej dysertacji.

Tematyka poruszana w ramach niniejszej pracy wpisuje się w zagadnienia związane z katalizą z udziałem związków krzemooorganicznych oraz jej nierozłącznym elementem, jakim jest proces hydrosililowania, mający duże znaczenie zarówno w syntezie wysoko przetworzonych chemikaliów tzw. *fine chemicals*, jak i w przemyśle (produkcja silikonów, środków proadhezyjnych, czy powłok o specjalnych, np. superhydrofobowych właściwościach). Promotorzy doktoratu powszechnie znanej środowisku naukowemu poznańskiej szkoły związków krzemooorganicznych z powodzeniem kontynuują jej tradycję, intensywnie rozwijając jej osiągnięcia oraz inicjując nowe badania z zakresu syntezy, katalizy i zastosowania związków krzemu. Po zapoznaniu się z przedstawioną rozprawą mogę z przekonaniem stwierdzić, iż jej Autorka, dzięki wykonanym kompleksowym badaniom

syntetycznym i katalitycznym, z sukcesem dołącza do grona „poznańskiej rodziny krzemoorganików”.

Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska stanowi monotematyczny cykl 4 oryginalnych prac ogłoszonych drukiem w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania IF z listy *JCR*, z wiodącym wkładem Pani Kingi Stefanowskiej, co zostało potwierdzone stosownymi oświadczeniami wszystkich autorów artykułów wchodzących w skład recenzowanego zbioru. Wskazują one jednoznacznie na główny udział Doktorantki w realizację badań będących ich przedmiotem. W dwóch publikacjach mgr Kinga Stefanowska jest pierwszym autorem, w kolejnych dwóch drugim, przy czym w jednej (*J. Catal.* 2018, 367, 1-6), dwoje pierwszych autorów miało równocenny udział w jej przygotowaniu. Cykl tych prac został opatrzony krótkim komentarzem mającym na celu zilustrować zasadność podejmowanych badań oraz ich spójność. Taka forma prezentacji wyników uzyskanych w trakcie studiów doktoranckich, jest coraz częściej wybierana i w pełni uzasadniona, gdyż wymaga ich opublikowania przed obroną pracy, a także poddania ich wnikliwej ocenie przez międzynarodowe grono recenzentów (specjalistów w dziedzinie) na etapie edytorskim. Podstawę dysertacji stanowią zatem cztery artykuły ogłoszone w jednych z najlepszych czasopism z zakresu katalizy i chemii metaloorganicznej (*Journal of Catalysis* (IF=7,723), *ChemCatChem* (IF=4,495), *Dalton Transactions* (IF=4,099), *Chemistry – An Asian Journal* (IF=3,698)), o sumarycznym IF = 20,015 wyliczonym w oparciu o rok wydania publikacji.

Układ dysertacji jest typowy dla prac doktorskich składających się ze zbioru powiązanych ze sobą tematycznie publikacji. Na 64 stronach maszynopisu Autorka określiła cel podejmowanych badań, opatrzyła je zwięzłym wstępem stanowiącym swoiste *résumé* na temat syntezy alkenylopodstawionych związków krzemoorganicznych (w tym silsekwioxanów), także na drodze procesu hydrosililowania, wykazując, iż zagadnienia stanowiące przedmiot pracy są niezwykle ważne z punktu widzenia badań podstawowych i aplikacyjnych, praktycznie do tej pory w literaturze nierozpoznanych. Esencją opiniowanej pracy są rozdziały 3 i 4 – *Wyniki badań i ich omówienie* oraz *Podsumowanie i wnioski*, do których to odniosę się w kolejnej części opinii. Praca zawiera też niezwykle bogatą ankietę dorobku naukowego Doktorantki, spis najistotniejszych pozycji bibliograficznych (94 pozycje wraz z publikacjami Autorki), streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów. Dołączone są też, jak już wspomniałem, oświadczenia współautorów oraz oryginały publikacji wraz z suplementami do nich. Łącznie doktorat zawiera zatem ponad 500 stron. Ta obszerność wynika z bardzo szczegółowych badań syntetycznych. Ponad 60 otrzymanych związków zostało po raz pierwszy zsyntezowanych i w pełni scharakteryzowanych, co stanowi cenną bibliotekę danych i procedur

dla chemika syntetyka. Świadczy to również o ogromie pracy jaki wykonała mgr Kinga Stefanowska w trakcie całych studiów.

Zasadniczym celem ocenianej rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnych protokołów syntetycznych mono- i oktaalkenylopodstawionych silseskwioksanów i sferokrzemianów z wykorzystaniem katalitycznego hydrosililowania alkinów i sprzężonych 1,3-diyków mono(dimetylowodorosiloksy)silseskwioksanem $(\text{HSiMe}_2\text{O})(i\text{-Bu})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ i oktaodorosferokrzemianem $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ z wykorzystaniem molekularnych i heterogenicznych kompleksów platyny. Badania te wpisują się zatem w jeden z aktualnie najintensywniej rozwijanych obszarów w chemii krzemooorganicznej związanych z syntezą i aplikacją silseskwioksanów, kubicznych związków zbudowanych z krzemowo-tlenowego rdzenia oraz reaktywnych lub inertnych grup w narożach silseskwioksylovej kostki nadających im odpowiednie właściwości fizyczne i chemiczne. Te hybrydowe nieorganiczno-organiczne związki, ich unikatowa struktura, powodują, że znalazły one zastosowanie w szeroko pojętej chemii materiałowej, m.in. jako nanonapełniacze w polimerach, nośniki leków, składniki kosmetyków czy uszczelniaczy. Obecność reaktywnych grup funkcyjnych pozwala z kolei na ich modyfikację na drodze szeregu reakcji katalitycznych i niekatalitycznych. Potwierdzeniem tego stwierdzenia jest nieustannie rosnąca ilość prac naukowych i patentów po wpisaniu pojęcia „silseskwioksan” do bazy SCOPUS wynosząca 5861 odnośników (dane z dnia 17.06.2020 r.).

Alkenylopodstawione pochodne silseskwioksanów, których syntezie poświęcona jest cała praca doktorska, stanowią szczególny przykład tych związków, zważywszy na ogrom reakcji w jakich mogą uczestniczyć (m.in. procesy addycji, utleniania, sprzęgania) i dlatego też wysoko oceniam celowość podjętych badań. Dodatkowo niewielka ilość prac dotyczących syntezy alkenylofunkcjonalizowanych silseksioksanów na drodze hydrosililowania oraz problemy w kontroli stereo- i regioselektywności procesu stanowiły dobrą motywację dla realizacji doktoratu przez Panią Kingę Stefanowską.

Dwie pierwsze publikacje cyklu (A. Franczyk, K. Stefanowska, M. Dutkiewicz, D. Frąckowiak, B. Marciniak, *A highly selective synthesis of new alkenylsilsesquioxanes by hydrosilylation of alkynes*, *Dalton Transactions*, 2017, 46, 158-164; K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, M. Pyziak, P. Pawluć, J. Walkowiak, *Selective hydrosilylation of alkynes with octaspherosilicate $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$* , *Chemistry - An Asian Journal*, 2018, 13, 2101-2108) dotyczą procesów hydrosililowania terminalnym oraz wewnętrznym (symetrycznym i niesymetrycznym) alkinów mono(dimetylowodorosiloksy)silseskwioksanem lub oktaodorosferokrzemianem, dzięki czemu można było wprowadzić w strukturę silseskwioksanów jedną lub aż osiem reaktywnych grup alkenylowych. W ramach tych prac

wykonano szereg badań optymalizacyjnych mających na celu taki dobór katalizatora oraz parametrów reakcji, aby uzyskać produkty β -hydrosililowania z jak najwyższą wydajnością i selektywnością, przy jednoczesnym, najlepiej równomolowym udziale reagentów. Zadanie to zostało przez Doktorantkę z sukcesem wykonane. Autorka pracy wykazała, iż struktura alkinu, typ oraz wielkość grup funkcyjnych przyłączonych do wiązania $C\equiv C$, ich struktura elektronowa mają istotny wpływ na przebieg reakcji: szybkość procesu i jego selektywność. W większości przypadków udało się uzyskać pożądane produkty β -E z bardzo dobrą wydajnością (79-94%), a także wyznaczyć rzeczywiste czasy prowadzenia reakcji dzięki zastosowaniu spektroskopii FT-IR *in situ* i monitorowaniu szybkości ubytku wiązań Si-H w czasie. Takie podejście pozwala zredukować czas procesu, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia ekonomii procesu. Na ten aspekt wpływ ma także wspomniany już równomolowy stosunek reagentów. Reakcja hydrosililowania będąca procesem zachodzącym ze 100% ekonomią atomową, w przypadku, gdy tworzony jest tylko jeden produkt hydrosililowania pozwala uprościć czasochłonne etapy separacji produktów. Na uwagę zasługuje też fakt, iż Doktorantka jako katalizatory tych przemian wybrała komercyjnie dostępne kompleksy platyny: katalizator Karstedta czy $PtO_2 + XPhos$. Zwiększa to szansę na wykorzystanie zaprezentowanych wyników przez innych chemików syntetyków i materiałowców. Katalizator Karstedta okazał się wysoce selektywny w procesie hydrosililowania alkilo, silylo- i germylopodstawionych alkinów, natomiast PtO_2 ze sterycznie obciążonym ligandem XPhos sprawdzał się przy hydrosililowaniu arylopodstawionych terminalnych i wewnętrznych alkinów. Uzyskane produkty zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR (1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR), FT-IR oraz spektrometrii mas (MALDI TOF MS, ESI MS, TOF MS ES+), a dla wybranych produktów rozwiązane zostały struktury krystaliczne. Warto podkreślić, że otrzymane alkenylopodstawione silsekwioksany i sferokrzemiany, dzięki obecności w ich strukturze zarówno alkenyloowych podstawników, jak i innych grup funkcyjnych podatnych na dalszą modyfikację (podstawniki silylowe, borylowe, germylowe) stanowią potencjalne prekursory do dalszych modyfikacji, czy to na drodze reakcji addycji czy sprzężenia Suzuki, lub Hiyamy.

W kolejnej pracy (K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Szyling, J. Walkowiak, *Synthesis of functional 3-buten-1-yne and 1,3-butadienes with silsesquioxane moiety via hydrosilylation of 1,3-diyne*, *ChemCatChem*, 2019, 11, 4848-4853) Doktorantka podjęła się jeszcze trudniejszego syntetycznego zadania dotyczącego funkcjonalizacji symetrycznie podstawionych sprzężonych 1,3-diyków z wykorzystaniem tych samych platynowych układów

katalitycznych. Możliwość tworzenia wielu produktów w procesie hydrosililowania diynów m.in. sililowanych enynów, dienów i allenów, a także różnych stereo- i regioizomerów, powoduje, iż selektywna addycja wiązań Si-H do potrójnych wiązań węgiel-węgiel w diynie nie jest zadaniem trywialnym. Pośrednio świadczy też o tym niewielka liczba prac dotyczących hydrosililowania tego typu związków silanami. Powyższa praca będąca częścią ocenianej dysertacji stanowi z kolei pierwszy przykład hydrosililowania diynów silseskwioxanem. Wyjściem do badań nad tym procesem była wcześniej opublikowana praca w *J. Org. Chem.*, 2019, 84, 2358-2365, której mgr Kinga Stefanowska jest współautorką, a dotycząca hydrosililowania diynów trietylo- i trifenylosilanem. Hydrosililowanie sprzężonych symetrycznych diynów posiadających różne alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe czy morfolinowe podstawniki mono(dimetylowodorosiloksy)silseskwioxanem (HSiMe₂O)(*i*-Bu)₇Si₈O₁₂, podobnie jak w przypadku alkinów wymagało kompleksowych badań katalitycznych i optymalizacyjnych. Autorka wytypowała dwa katalizatory, które z powodzeniem stosowane były w procesie monohydrosililowania diynów do enynów i bishydrosililowania do dienów. W pierwszym przypadku najwyższą aktywność i selektywność uzyskano stosując mniej aktywny kompleks Pt(PPh₃)₄, z kolei bishydrosililowanie zachodziło selektywnie i z wysoką wydajnością przy udziale katalizatora Karstedta. Doktoranta zoptymalizowała ten proces także pod względem temperatury, czasu oraz stężenia katalizatora, cały czas mając na uwadze stosowanie równomolowych ilości substratów.

Cykl prac niejako „domyka” artykuł opublikowany w *Journal of Catalysis* (M. Walczak, K. Stefanowska, A. Franczyk, J. Walkowiak, A. Wawrzyńczak, B. Marciniak, *Hydrosilylation of alkenes and alkynes with silsesquioxane (HSiMe₂O)(i-Bu)₇Si₈O₁₂ catalyzed by Pt supported on a styrene-divinylbenzene copolymer*, *Journal of Catalysis*, 2018, 367, 1-6), który dotyczy hydrosililowania olefin i alkinów heterogenicznym katalizatorem zbudowanym z naonczątek platyny osadzonych na kopolimerze styren-diwinylbenzen (Pt/SDB). Udział mgr Kingi Stefanowskiej dotyczył procesu hydrosililowania alkinów, tym samym co w powyżej opisanych pracach silseskwioxanem. Katalizator charakteryzował się wysoką stabilnością i aktywnością. Parametry te umożliwiły Doktorantce na przeprowadzenie cykli powtórzeniowych, uzyskując wysokie wartości TON. Takie podejście pozwala zminimalizować ilość stosowanego katalizatora, uprościć rozdział produktów oraz pozytywnie wpływa na aspekty ekonomiczne i zrównoważony rozwój, co w perspektywie możliwości przeskalowania procesu ma istotne znaczenie.

Rolą i obowiązkiem recenzenta jest przede wszystkim wskazanie pewnych nieprawidłowości, niedoskonałości czy kwestii dyskusyjnych. Zadanie to zostało mi już znacznie ułatwione, gdyż recenzowany cykl prac został zapewne poddany rzeczowej i wnikliwej ocenie przez kompetentnych ekspertów. Szczegółowa analiza przedstawionego do oceny zbioru publikacji budzi we mnie kilka pytań natury poznawczej, na które prosiłbym Kandydatkę do stopnia doktora o odpowiedź i komentarz:

1. Autorka pracy zaznaczyła, że stopniowe obniżenie aktywności katalizatora w kolejnych cyklach dla reakcji hydrosililowania alkinów silseskwioksanem katalizowanych Pt/SDB (widoczne wydłużonym czasem koniecznym dla uzyskania pełnej konwersji reagentów w każdym kolejnym cyklu) może być spowodowane stopniowym wymywaniem lub dezaktywacją katalizatora. Wymywanie zostało potwierdzone poprzez określenie zawartości metalu metodą ICP-MS. Czym może być jednak jeszcze spowodowana ta dezaktywacja? Czy został przeprowadzony test katalityczny z kolejną porcją reagentów dodaną do oddzielonych po reakcji produktów dla sprawdzenia czy reakcja zachodzi na katalizatorze heterogenicznym, czy w roztworze?
2. Autorka we wszystkich pracach stosuje katalizatory platynowe, czy zastanawiała się nad jakąś alternatywą dla tych kosztownych układów katalitycznych?
3. W pracy testowane były niesymetrycznie podstawione alkiny. W przypadku, gdy jedną grupą przy wiązaniu potrójnym węgiel-węgiel była grupa sililowa można było selektywnie uzyskać wyłącznie jeden produkt *syn*-addycji. Czy prowadzone były również badania nad niesymetrycznie podstawionymi diynami, zwłaszcza takimi, w których podstawniki różniłyby się właściwościami elektronowymi i/lub sterycznymi?
4. Czy Doktorantka podjęła jakiegokolwiek badania dotyczące reaktywności uzyskanych produktów na drodze np. reakcji addycji, czy sprzęgania, wykazując potencjał aplikacyjny i syntetyczny otrzymanych związków?

Przygotowując opinię o dysertacji doktorskiej nie można również nie spojrzeć na całokształt dokonań naukowych Pani mgr Kingi Stefanowskiej. Jest ona współautorką łącznie dziesięciu publikacji w bardzo dobrych czasopismach z listy *JCR* o łącznym sumarycznym IF=49,2, co na początkowym etapie kariery naukowej można uznać za wspaniały, godny uznania wynik. Oprócz tych wchodzących w skład cyklu są to m.in. dwie prace ogłoszone w *Journal of Catalysis*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *Advanced Synthesis & Catalysis* czy *Journal of Organic Chemistry*. Mgr Kinga Stefanowska jest również współautorką licznych komunikatów ustnych i plakatowych na konferencjach o zasięgu krajowym

i międzynarodowym. Na podkreślenie zasługuje także udział Doktorantki w realizacji projektów badawczych: Preludium NCN w roli kierownika oraz jako wykonawcy w dwóch projektach LIDER (NCBR), OPUS (NCN) i Ventures (FNP). Osiągnięcia naukowe Pani Kingi Stefanowskiej zostały także docenione przyznaniem jej nagród m.in. JM Rektora UAM (nagroda zespołowa), czy Stypendium naukowego Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu przyznawanego najlepszym doktorantom. Doktorantka odbyła także trzykrotnie kilkumiesięczne staże naukowe na RWTH Aachen w Niemczech w ramach projektu Etiuda i stypendium DAAD oraz w Portugalii w Lizbonie (Universidade NOVA de Lisboa), dodam, że nie jest powszechnie praktykowane.

Podsumowując jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe, a dorobek publikacyjny mgr Kingi Stefanowskiej trzeba uznać za imponujący. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie pracy i przeprowadzeniu dalszych etapów przewodu doktorskiego. Doktorantka dodatkowo spełnia cenne i wartościowe z punktu widzenia poszerzenia swoich naukowych horyzontów i kompetencji tzw. kryterium mobilności. Chciałbym wyraźnie podkreślić istotny wkład mgr Kingi Stefanowskiej w rozwój chemii. Mnogość wykonanych syntez, poprawność zaplanowanych eksperymentów, umiejętność wykorzystania nowoczesnych technik i metod badawczych, dojrzała interpretacja uzyskanych wyników i analiz oraz jakość ocenianych prac świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki. Dysertację doktorską Kandydatki do stopnia naukowego uznaję za wyróżniającą – składając w tej formie wniosek formalny o jej wyróżnienie, a Uczelni, Wydziałowi i Panom Promotorom gratuluję tak ambitnej i zdolnej Doktorantki.

