

**Prof. dr hab. inż. Marek Cypryk**

**Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi**

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Julii Duszcak**

**zatytułowanej**

**„Di- i tetrapodstawione silseskwioksany typu double -  
- decker jako bloki budulcowe układów molekularnych i  
makromolekularnych”**

Nazwa silseskwioksany obejmuje szereg układów krzemoorganicznych z klasy siloksanów o ogólnym wzorze jednostki podstawowej  $(RSiO_{3/2})_n$ , w którym n może wynosić od 4 do 18, a R zwykle jest wodorem lub grupą organiczną, często zawierającą funkcje o specyficznej reaktywności. Cząsteczka silseskwioksanu tworzy dobrze zdefiniowaną, trójwymiarową strukturę o wymiarach nanometrycznych. Obecność ugrupowań Si-O-Si w szkielecie silseskwioksanów zapewnia wysoką stabilność termiczną oraz chemiczną całego układu, natomiast podstawniki organiczne wpływają na takie parametry jak rozpuszczalność oraz kompatybilność w układach polimerowych i kompozytowych. Z kolei obecność reaktywnych funkcji pozwala na modyfikowanie silseskwioksanów przez tworzenie wiązań chemicznych z połączeniami organicznymi i metaloorganicznymi, bądź zaszczipianie w materiałach polimerowych. Silseskwioksany w zależności od grupy funkcyjnej/reaktywnej zakotwiczonej na nieorganicznym rdzeniu mogą być modyfikowane zarówno przy użyciu reakcji katalitycznych, m.in. hydrosililowania, sililującego sprzęgania, sprzęgania Hecka, O-sililowania, metatezy krzyżowej, ale także procesów takich jak substytucja nukleofilowa, chemia typu „click” czy kondensacja. W ostatnich latach można zaobserwować przykłady wykorzystania silseskwioksanów ze względu na ich wyjątkowe właściwości fizykochemiczne w wielu gałęziach chemii materiałów i medycyny, np. w produkcji urządzeń optycznych i elektroluminescencyjnych, w medycynie jako nośniki leków, składniki sztucznych tkanek czy w stomatologii jako elementy kompozytowych materiałów wypełniających oraz implantów.

W niniejszej pracy Doktorantka koncentruje się na poszukiwaniach metod syntezy, badaniach właściwości i zastosowań szczególnej klasy materiałów silseskwioksanowych, tzw. "double-decker silsesquioxanes" (w skrócie DDSQ) co dosłownie tłumaczy się jako "silseskwioksany piętrowe" lub „warstwowe”. Funkcyjne silseskwioksany typu double-decker są słabiej zbadane w porównaniu z podstawionymi symetrycznymi klatkami typu  $T_n$ , ich analogami. Dlatego Autorka uznała za zasadne skupić się na poszukiwaniach nowych układów di- i tetrafunkcyjnych DDSQ z grupami funkcyjnymi podatnymi na dalszą modyfikację, szczególnie z użyciem wydajnych i selektywnych protokołów katalitycznych.

Uzyskane produkty o strukturze molekularnej oraz makromolekularnej mogą posiadać atrakcyjne właściwości, umożliwiające ich wykorzystanie praktyczne. Te aspekty stały się treścią niniejszej rozprawy doktorskiej.

Nadrzędnym celem w pracy doktorskiej mgr Julii Duszcak było opracowanie efektywnych i selektywnych metod otrzymywania prefunkcjonalizowanych silseskwioksanów typu double-decker (DDSQ) zawierających dwie lub cztery reaktywne grupy funkcyjne jak Si-H, Si-Vi, ze szczególnym uwzględnieniem regioselektywności reakcji oraz wydajności otrzymanych produktów. Drugim głównym celem jej rozprawy było zaprojektowanie odpowiednich protokołów syntetycznych, w oparciu o wybrane procesy katalityczne, które służyłyby wydajnemu otrzymaniu układów o zdefiniowanej budowie molekularnej oraz makromolekularnej, zawierających szkielety silseskwioksanów typu DD.

W ramach realizowanych prac badawczych otrzymała ona kilkadziesiąt nowych związków zarówno małowcząsteczkowych jak i makromolekularnych bazujących na di- oraz tetrafunkcyjnych silseskwioksanach typu double-decker. Wszystkie otrzymane funkcjonalizowane pochodne DDSQ zostały dokładnie scharakteryzowane przy użyciu różnorodnych technik analitycznych, zależnych od typu związku, m.in. spektroskopii NMR, FTIR, UV-VIS oraz fluorymetrii, spektrometrii MALDI-TOF-MS, termogravimetrii (TGA), a dla układów o strukturze makromolekularnej także chromatografii żelowej (GPC).

Przygotowana rozprawa doktorska dostarcza interesujących informacji związanych z optymalizacją protokołów syntezy molekularnych i makromolekularnych układów zawierających w swojej strukturze jednostki di- i tetrapodstawionego rdzenia DDSQ, a także może wskazywać potencjalne kierunki zastosowań dla ich wybranych pochodnych.

Cel pracy jest mocno osadzony w tematyce badanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu od czasu kiedy tematykę tę rozwijał prof. Bogdan Marciniak, a obecnie kontynuują ją i rozszerzają z powodzeniem jego uczniowie, m.in. prof. Beata Dudziec. Prof. B. Dudziec jest właśnie promotorem tej rozprawy.

Recenzowana praca składa się z następujących części:

(1) Szczegółowy spis treści (3 strony)

(1) Wykaz symboli i skrótów (3 strony), bardzo pomocny przy czytaniu pracy.

(2) Streszczenie po polsku i po angielsku, w którym Autorka zwięźle prezentuje osiągnięcia i znaczenie swojej pracy.

(3) Przegląd literatury (liczący 34 strony), poprzedzony jednostronicowym Wprowadzeniem, zawiera omówienie dotychczasowej wiedzy na temat syntezy i klasyfikacji silseskwioksanów ze względu na ich strukturę, omówienie reakcji ich modyfikacji i funkcjonalizacji oraz krótkie przedstawienie zastosowań silseskwioksanów, może trochę zbyt krótkie, biorąc pod uwagę ogrom literatury na ten temat (Od lat liczba publikacji oscyluje wokół ok. 300 rocznie, a liczba patentów przekracza 2000 rocznie). Przegląd ten jest sporządzony bardzo czytelnie i kompetentnie. Jedyne co pozostawia pewien niedosyt u mnie jest właśnie zbyt zwięźle przedstawienie różnorodnych i ciekawych zastosowań silseskwioksanów w chemii materiałów.

(4) Określenie celów i zakresu pracy (1 strona).

(5) Rozdział „Wyniki badań” (liczący 86 stron) zawiera systematyczny opis syntezy di- i tetrafunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker, ich charakterystykę fizykochemiczną oraz badania reaktywności w reakcjach katalitycznych.

(6) Część doświadczalna (61 stron) zawierająca opis stosowanych technik eksperymentalnych oraz metod analizy i charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów, jest napisana precyzyjnie i klarownie.

Dysertację dopełniają:

(8) Podsumowanie i wnioski z pracy (3 strony).

(9) Krótkie zestawienie dorobku naukowego Doktorantki.

(10) Obszerny spis literatury składający się ze 289 pozycji.

Praca mgr Julii Duszczyk jest obszerna, obejmuje ogółem około 200 stron tekstu nie licząc bogatej bibliografii. Część wstępna zawierająca przegląd literatury opracowana jest kompetentnie i klarownie, także prezentacja i interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń. Autorka otrzymała szereg nowych silseskwioksanów typu DD, z dwoma i czterema grupami SiH oraz SiVi i w sposób kompetentny szczegółowo scharakteryzowała te materiały wykonując badania spektroskopowe (IR, NMR). Niektóre struktury udało się potwierdzić także za pomocą analizy krystalograficznej (XRD). Trwałość termiczną Doktorantka badała metodą termogravimetryczną. Własności optyczne niektórych połączeń były badane za pomocą spektroskopii UV-vis. Bardzo dużo pracy włożyła Doktorantka w badania reaktywności otrzymanych układów z grupami funkcyjnymi w reakcjach katalitycznych, otrzymując szereg ciekawych wyników. Praca jest napisana bardzo logicznie i zrozumiale, a drobne błędy nie są liczne, co trzeba zaznaczyć. Pod względem metodologicznym praca jest w zasadzie bez zarzutu. Jedyną moją uwagę dotyczy końcowego rozdziału „Podsumowanie wyników i wnioski”. Otóż ten rozdział stanowi raczej podsumowanie niż omówienie wniosków z badań. Wydaje się, że Autorka mogła szerzej przedstawić co z jej pracy wynika dla następnych badaczy.

Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów i nieprecyzyjnych sformułowań, które wymagają wyjaśnień, a które teraz pozwolę sobie wymienić, w kolejności występowania:

Str. 11 (Wykaz symboli i skrótów):  $\text{CH}_3\text{CN}$  to nie jest skrót, tylko wzór chemiczny - chyba niepotrzebnie się tutaj znalazł;

Skrót DDSQ-4OH opisany jest jako „tetrasilanol”; jest to niewystarczające: jaki tetrasilanol? (powinna być podana nazwa systematyczna, jak w opisie następnego skrótu)

Skrót DFT oznacza teorię funkcjonałów gęstości (Density Functional Theory); tłumaczenie podane przez Autorkę (analiza funkcjonalna gęstości) jest niepoprawne

Str. 14 i 16: nie rozumiem wzoru  $[\text{Pt}(\text{IPr}^*(\text{dvds}))]$ , co to znaczy IPr\* i dvds? Te symbole powinny być konsekwentnie opisane w Wykazie skrótów.

Str. 54, wykres 1: w przyjętej skali liczby publikacji i patentów dotyczących DDSQ są niewidoczne.

Str. 63, rys. 8: struktury krystalograficzne zbyt małe i przez to mało czytelne, podobnie struktury na rys. 57-62.

Str. 67: na rys 19 nie widać grup winylowych, zamiast DDSQ-2SiVi powtórzono strukturę DDSQ-2SiH.

Str. 75, dolna linia: „Wysoka wydajność reakcji **DDSQ-2OSiVi** wynika z kilkukrotnej krystalizacji produktu” – nie bardzo rozumiem to stwierdzenie. Każda krystalizacja powinna powodować straty, a więc obniżać wydajność. Raportowana wydajność na poziomie 94% jest bardzo wysoka, wydaje się nawet, że zbyt wysoka dla procedury kilkukrotnej krystalizacji. Proszę o komentarz.

Str. 77: od tej strony nastąpiła zmiana wielkości czcionki druku – czy to zamierzona zmiana, czy nieuwaga?

Str. 78: pojęcie „reaktywność katalityczna”, jak mi się wydaje, odnosi się do reaktywności katalizatora, tymczasem w tym miejscu chodzi o reaktywność wodorosilanu jako reagenta w reakcji katalitycznej. To sformułowanie powtarza się systematycznie w tej części dyskusji wyników, nie jest więc przejęzyczeniem. Czy zatem można użyć go w stosunku do reagenta reakcji katalitycznej? Proszę o wyjaśnienie.

Str. 81, dolna linia, także następne strony: czy określenie „elektrono-wyciągający” jest oficjalnie przyjęte? (ja znałem terminy: elektronoakceptorowy, lub ściągający elektrony)

Str. 87, ostatni akapit: Autorka pisze: „w przypadku związku **1a**, który zawiera grupy fluorowe, wykazujące efekt polaryzujący i elektrono-wyciągający, aktywując tym samym wiązanie Si-H”; nie jest to przekonująco wyjaśnione; wiązanie Si-H jest spolaryzowane w kierunku Si<sup>+</sup>-H<sup>-</sup>. Podstawnik przy krzemie ściągający elektrony powinien powodować przesunięcie elektronów w kierunku Si i tym samym wzmacniać wiązanie Si-H.

Str. 89, schemat 49: sugeruje produkty addycji β,β i α,α, podczas gdy statystycznie powinien w przewodzie tworzyć się produkt α,β. Czy są jakieś przesłanki by sądzić, że mieszany produkt nie powstaje, czy to tylko uproszczenie zastosowane w schemacie?

Str. 100: „meru”, a nie „mera”

Str. 117, rozdz. 4.33: „Kwas poliamowy” ? Co to jest?

Str. 122-123: Tytuł tabeli powinien być na tej samej stronie co tabela; złą praktyką jest rozdzielanie tabel pomiędzy strony, a także oddzielanie tytułów od tabel i rysunków – to utrudnia czytanie.

Str. 133: Użyto niejednoznacznego sformułowania: „szkielet DDSQ nie oddziałuje negatywnie z ugrupowaniami terpirydyny”; co to znaczy „negatywnie”?

Ponadto natrafiłem na szereg mało istotnych błędów korektorskich – literowych i interpunkcyjnych, których nie będę wymieniał, zamieszczam przykłady jedynie do wiadomości Autorki pracy:

Str. 12: „dicykloheksylometyloaminy” zamiast „dicykloheksylometyloamina”

Str. 14: jest „diupodstawionych” zamiast (chyba) „dipodstawionych”

Str. 20: "fukncjonalne" zamiast „funkcjonalne”

Str. 23: „klatką” zamiast „klatkę”

Str. 37, 5 linia od dołu: niepotrzebne przejście do nowej linii w środku zdania

Str. 47, linia druga od dołu: jest „fenyloacetylanam” zamiast „fenyloacetylanem”

Str. 56: w podpisie pod schematem 42 jest „doble” zamiast „double”

Str. 66: jest „diizopropylotyloamię” zamiast „diizopropylotyloaminę”

Str. 89, akapit od góry: „katalityczna” zamiast „katalityczną” i „hydrosililownia” zamiast „hydrosililowania”

Str. 93: „powtarzający” zamiast „powtarzającym”

Str. 97: „stechiometrie” zamiast „stechiometrię”

Powyższe uwagi w żadnym razie nie mają wpływu na moją opinię merytoryczną o rozprawie, którą oceniam wysoko.

Dorobek doktorantki jest bardzo bogaty i zawiera 10 publikacji w czasopismach międzynarodowych z listy JCR (w jednej z nich Doktorantka jest pierwszym autorem), a także kilkanaście komunikatów i plakatów na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Doktorantka brała udział w ośmiu projektach badawczych; jest też laureatką kilku nagród i wyróżnień. Dorobek mgr Julii Duszcak potwierdza jej dojrzałość naukową.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr Julia Duszcak wykonała bardzo obszerne badania w celu otrzymania i zbadania własności nowych układów silseskwioxanowych typu „double-decker”, przeprowadziła bardzo szczegółową i staranną analizę otrzymanych układów, wyciągając poprawne wnioski. Doktorantka wykazała dużą biegłość w posługiwaniu się zaawansowanymi technikami pomiarowymi. Koncepcja pracy jest dojrzała i przemyślana. Na uznanie zasługuje staranność widoczna zarówno w pracy eksperymentalnej jak i w edycyjnym przygotowaniu rozprawy. Praca doktorska mgr Julii Duszcak jest napisana przejrzysto, jasnym językiem. Szata graficzna pracy opracowana została bardzo starannie. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytułach i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Łódź, 22.11.2022