



90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112
Centrala: (0-42) 680-32-00
Dyrektor: (0-42) 680-32-18
Z-ca Dyrektora ds. Naukowych: (0-42) 680-32-14
Sekretariat Naukowy: (0-42) 680-32-32
e-mail: sncbmm@cbmm.lodz.pl



Prof. dr hab. inż. Anna Kowalewska

Łódź, 10.12.2022

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk
Sienkiewicza 112
90-363 Łódź
anko@cbmm.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pana mgr Miłosza Frydrycha
pt. „*Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioxany jako prekursorzy materiałów hybrydowych*
– *synteza i charakterystyka*”
wykonanej pod kierunkiem pana Prof. dr hab. Bogdana Marcińca
(promotor pomocniczy – pani Dr Bogna Sztorch)
w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest Komentarzem napisanym w języku polskim do spójnego tematycznie zbioru czterech oryginalnych prac doświadczalnych, opublikowanych w języku angielskim w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, umieszczonych w bazie *Journal Citation Reports*:

P1. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 37, 3597-3600

P2. *Molecules*, 2021, 26, 4107

P3. *ChemPlusChem*, 2023, 88, e202200295

P4. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24, 13960

Sumaryczny współczynnik cytawalności tych prac wynosi 16,451 (wg danych z roku 2022). Autor rozprawy jest we wszystkich z nich pierwszym autorem. Tematyka prac wchodzących w skład Dysertacji stanowi aktualny temat rozważań naukowych, będąc jednocześnie ściśle związana z problematyką badawczą realizowaną w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w zespole badawczym pana Profesora dr hab. Bogdana Marcińca, rozwijaną także przez jego współpracowników

Należy w tym miejscu podkreślić znaczące osiągnięcia w dziedzinie chemii poliedrycznych silseskwioxanów (POSS), w tym syntezie nowych połączeń, funkcjonalizacji oraz poszukiwaniach nowych kierunków aplikacyjnych, dokonane w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska również obejmuje zagadnienia związane syntezą i badaniem właściwości nowych hybrydowych materiałów silseskwioxanowych,



które zostały zmodyfikowane poprzez włączenie atomów boru do struktur poliedrycznych. Jest to znacząca nowość, ponieważ borasilseskwioksany są relatywnie bardzo mało zbadaną grupą połączeń należących do tej rodziny materiałów hybrydowych. Obecność atomów boru w obrębie cząsteczek POSS może skutkować interesującymi modyfikacjami właściwości fizykochemicznych. Dlatego też chemia tej grupy połączeń jest nie tylko ważnym i ciekawym problemem badawczym, ale może mieć także duże znaczenie aplikacyjne. W ten obszar tematyczny wpisują się prace prowadzone przez pana mgr Miłosza Frydrycha w ramach jego rozprawy doktorskiej.

Oceniana rozprawa doktorska zawiera komentarz do cyklu publikacji, poprzedzony stroną tytułową, spisem treści oraz streszczeniem (w języku polskim i języku angielskim), po których następuje wykaz prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Zawiera również ankietę dorobku naukowego przedstawiającą listę osiągnięć pana mgr Miłosza Frydrycha (w tym pozostałe publikacje oraz podsumowanie Jego udziału w konferencjach i projektach naukowych). Właściwa część rozprawy rozpoczyna się wprowadzeniem literaturowym dotyczącym hybrydowych związków krzemooorganicznych z grupy silseskwioksanów. Obejmuje ono charakterystykę silseskwioksanów o różnej budowie rdzenia, opis metod otrzymywania poliedrycznych silseskwioksanów i ich funkcjonalizacji oraz ogólną charakterystykę głównych obszarów zastosowań POSS. Doktorant poświęcił dużo uwagi na omówienie mechanizmów reakcji pozwalających na funkcjonalizowanie silseskwioksanów z podstawnikami alkenylowymi i alkinyłowymi w warunkach katalizy metaloorganicznej, tj. hydrosililowania, krzyżowej metatezy olefin oraz sililujacego sprzęgania.

W dalszej części wprowadzenia Doktorant przedyskutował nieliczne istniejące doniesienia literaturowe na temat hybrydowych heterosilseskwioksanów, związane z głównym celem rozprawy doktorskiej, omawiając przykłady syntezy pochodnych POSS zawierających w swych strukturach atomy germanu, cynku, cyrkonu, chromu, siarki, azotu, glinu, wanadu, hafnu, cyny i tytanu a także boru. Przedstawiona została również analiza metod funkcjonalizacji pochodnych boroorganicznych (reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura, sprzęgania Leibeskinda-Srogl'a oraz syntezy z użyciem estrów kwasu boronowego z podstawionych ligandami pinakolowym lub N-metyloimidodioctowym (MIDA).

W następnej kolejności przedstawiony jest komentarz do rezultatów uzyskanych przez Doktoranta i opisanych w czterech publikacjach, podsumowanie i wnioski wynikające z rezultatów przeprowadzonych badań. Przewodnik kończy lista odnośników do cytowanej literatury, na którą składa się 175 pozycji, ściśle związanych z tematyką przedmiotu rozprawy. Przedruk artykułów, składających się na przedstawioną rozprawę doktorską, uzupełniają oświadczenia Autora dysertacji, Promotora – pana Profesora dr hab. Bogdana Marcińca i Promotor pomocniczej – pani Doktor Bogny Sztorch, oraz pozostałych współautorów na temat ich merytorycznego wkładu w powstanie danej pracy. Ocena rzeczywistego wkładu pana mgr Miłosza Frydrycha w powstanie poszczególnych publikacji na podstawie analizy przedstawionych dokumentów pozwala mi jednoznacznie stwierdzić, że udział Doktoranta w pracach eksperymentalnych oraz interpretacji uzyskanych wyników był wiodący. Podkreślić należy również współudział Doktoranta w tworzeniu manuskryptów publikacji, w których jest pierwszym autorem.

Celem badawczym określonym w dysertacji powierzonej mi do recenzji, było uzyskanie na drodze katalitycznych reakcji metatezy olefin lub hydrosililowania nowych oktaedrycznych silseskwioksanów zawierających atom boru wbudowany w strukturę POSS lub znajdujący się w obrębie podstawników poza strukturą oktaedrycznej „klatki”. Lektura Przewodnika oraz oryginalnych artykułów naukowych pozwala mi potwierdzić pełną realizację tych zamierzeń. Pan mgr Miłosz Frydrych przedstawił w jasny sposób koncepcję badań, prowadzących do wyznaczonego celu i stanowiących oryginalny wkład naukowy. Obejmowały one syntezę nowych silseskwioksanowych pochodnych, nieznanych dotychczas w literaturze przedmiotu. Strategia syntetyczna wiązała się z uzyskaniem produktów o zdefiniowanej strukturze, które mogą być prekursorami hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych nowej generacji. Na szczególną uwagę zasługuje fakt otrzymania nowych pochodnych winylo- i etynylofenyloborasilseskwioksanów w reakcjach metatezy i hydrosililowania prowadzonych w zoptymalizowanych warunkach.

W ramach badań zawartych w dysertacji, skupiając się zarówno na wydajności zaproponowanej metody syntetycznej, jak i jej selektywności, Doktorant dokonał pełnej charakterystyki strukturalnej uzyskanych produktów za pomocą komplementarnych technik spektroskopowych (^1H , ^{13}C , NMR, FT-IR) i spektrometrycznych (MALDI-TOF MS, ESI-MS, GC-MS). Ponadto, zsyntetyzowane związki chemiczne zostały poddane analizie termogravimetrycznej, jak również obrazowaniu mikroskopowemu. Należy zgodzić się z podkreślonym przez Autora dysertacji, znaczeniem uzyskanych wyników dla rozwoju chemii heterosilseskwioksanów, jak również ich potencjalnego wkładu do ewentualnego poszerzenia zakresu zastosowań tych pochodnych w przemyśle.

W ramach pierwszej publikacji z cyklu wchodzącego w skład rozprawy doktorskiej (**P1**) uzyskano w wydajny sposób mono- oraz diwinylofenyloborasilseskwioksany, które następnie przekształcono na drodze metatezy krzyżowej z udziałem szeregu winylosilanów, winylosilseskwioksanów oraz winyloboranów. Wybrana metoda z zastosowaniem katalizatora Grubbsa I generacji pozwoliła na uzyskanie w selektywny sposób szeregu nowych pochodnych. Opracowano także efektywny sposób ich oczyszczania z pozostałości katalizatora poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych warunków chromatografii kolumnowej. Stwierdzono zależność wydajności reakcji metatezy krzyżowej od rodzaju użytego borasilseskwioksanu a także przyłączanych winylo pochodnych.

Borasilseskwioksany opisane w pracy **P1** stały się przedmiotem badań nad reaktywnością tych nowych połączeń w reakcjach hydrosililowania, których wyniki opisano w publikacji **P3**. Na tej drodze uzyskano szereg nowych pochodnych, w większości przypadków z bardzo wysoką wydajnością. Przeprowadzono także analizę regioselektywności tych reakcji. Co ciekawe i ważne, w przebiegu niektórych z tych reakcji zaobserwowano spontaniczną redystrybucję grupy alkoksylowej z silanu do boranu. Dla jej wyjaśnienia zaproponowano mechanizm reakcji *back-biting* w trakcie której dochodzi do rozerwania labilnych połączeń. Przedstawioną tezę poparto wynikami testów przeprowadzonych na małych cząsteczkowych układach modelowych i wynikiem analiz NMR i MS. Przeprowadzono również

analizę teoretyczną z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości, której wynik poparł proponowany mechanizm przegrupowań.

W kolejnej publikacji (P2) z cyklu opisano wynik reakcji hydrosililowania winylo- i alliloboranów za pomocą monofunkcyjnej pochodnej $(iBu)_7(Si_8O_8)OSiMe_2H$ oraz oktawodorosferokrzemianu $(Si_8O_8)(OSiMe_2H)_8$. W ten sposób otrzymano z bardzo dobrą wydajnością szereg silseskwioksanów zawierających atomy boru umieszczone w obrębie podstawników poza strukturą klatki POSS zbudowanej z wiązań siloksanowych. Co bardzo ważne, produkty te charakteryzowały się wysoką stabilnością. Uzyskanie tych pochodnych umożliwiło szczegółowe zbadanie przebiegu termicznej dekompozycji próbki z wyróżnieniem zakresów temperaturowych, w których następowała sublimacja związku lub fragmentacja jego składowych.

W pracy (P4) kończącej cykl stanowiący rozprawę doktorską opisano syntezę etynylofenyloborasilseskwioksanów i ich wysokowydajną funkcjonalizację na drodze reakcji hydrosililowania. W wyniku przeprowadzonych testów katalitycznych stwierdzono wyższą reaktywność pochodnych etynylowych niż ich badanych wcześniej winylowych odpowiedników. Analiza termogravimetryczna w połączeniu z wynikami uzyskanymi za pomocą technik spektroskopowych i mikroskopowych, pozwoliła na określenie termostabilności uzyskanych hybrydowych produktów oraz zaproponowanie mechanizmu ich rozkładu. Co ciekawe, w przypadku ogrzewania dwufunkcyjnej pochodnej stwierdzono również powstawanie borasilseskwioksanowych produktów o strukturze polimerycznej.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pana mgr Miłosza Frydrycha zawiera oryginalne wyniki naukowe oraz stanowi cenny wkład w badania nad nowymi materiałami hybrydowymi z rodziny silseskwioksanów. Zaproponowany zakres badań i tematyka, jak również interpretacja wyników badań eksperymentalnych, są spójne. Wykonane i opisane w dysertacji prace miały charakter poznawczy i wniosły znaczący element nowości dzięki rozwinięciu metod syntetycznych w obszarze chemii materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem oceny różnych dróg otrzymywania szeregu nowych poliedrycznych borosilseskwioksanów poprzez hydrosililowanie ich alkenylowych i etynylowych prekursorów za pomocą wodorofunkcyjnych silanów, siloksanów i silseskwioksanów, jak również krzyżowej metatezy z winyloowymi silanami i silseskwioksanami lub estrami kwasu winyloboronowego. Przedstawiono również równoległą drogę otrzymywania pochodnych borasilseskwioksanowych poprzez hydrosililowanie estrów kwasu winyloboronowego lub alliloboronowego za pomocą wodoro-silseskwioksanów. Wskazano także potencjalne możliwości aplikacyjne uzyskanych oligomerów i polimerów krzemooorganicznych.

Wyniki prac pana mgr Miłosza Frydrycha nie tylko dostarczyły protokołów syntez nowych borasilseskwioksanów. Przeanalizowano również wpływ różnych aspektów strukturalnych tych oligomerów na przebieg syntez oraz właściwości uzyskanych produktów. Oprócz opracowania wydajnych protokołów syntetycznych, Doktorant wykonał także dokładną analizę spektroskopową uzyskanych materiałów. Dzięki temu mógł określić selektywność i efektywność prowadzonych reakcji. Autor dysertacji dokonał ponadto analizy prawdopodobnego przebiegu reakcji ubocznych, aby móc

zapropnować mechanizm wyjaśniający powstawanie nieoczekiwanych produktów. Trzeba też podkreślić fakt podjęcia się przez Doktoranta ustalenia najlepszych metod wyodrębniania uzyskanych produktów, szczególnie oczyszczania ich z pozostałości katalizatorów. Często niewielkie ilości katalizatorów metaloorganicznych mogą w znaczący sposób wpływać na trwałość czy też reaktywność uzyskanych produktów w kolejnych przemianach. Dlatego opracowanie protokołów oczyszczania, choć często żmudne, ma tak duże znaczenie.

Reasumując, praca doktorska pana mgr Miłosza Frydrycha stanowi znaczące uzupełnienie literatury naukowej w obszarze materiałów hybrydowych, w tym precyzyjnego projektowania struktur zaawansowanych materiałów o pożądanym właściwościach. Dane dotyczące optymalizacji warunków syntezy i metod izolacji pochodnych krzemooorganicznych opisanych w niniejszej rozprawie, są niezwykle cenne i mogą być bazą wiedzy oraz inspiracją dla innych badaczy zajmujących się tą dziedziną chemii materiałów.

W tym miejscu chciałabym jednak wymienić kilka uwag oraz zadać pytania, które nasunęły się po lekturze przewodnika. Chciałabym jednak podkreślić, że nie mają one zasadniczego znaczenia dla mojej pozytywnej oceny rozprawy, jak również wybranego przez pana mgr Miłosza Frydrycha sposobu prezentacji tez i wyników. Autor dysertacji wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy naukowej na wysokim poziomie, dokonując właściwego doboru technik analitycznych i wyciągając odpowiednie wnioski. Należy też wspomnieć o bardzo starannym przygotowaniu Przewodnika. Proszę jednak Doktoranta o komentarz do poniższych zagadnień:

- W rozdziale 3.1 Wprowadzenia znajduje się wzmianka o tym, że silseskwioksany zbudowane są z nieorganicznego sztywnego rdzenia składającego się z wiązań siloksanowych. Stwierdzenie to może odnosić się szczególnie do $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$, $n \leq 10$. Bardzo proszę o komentarz odnośnie zmian sztywności nieorganicznego rdzenia struktur boranosilseskwioksanowych - jak wpływa wprowadzenie atomów boru na zmianę geometrii pierścieni tworzących struktury silseskwioksanowe? Czy w związku z tym następuje zmiana długości wiązań i kątów między wiązaniami siloksanowymi (co może mieć np. wpływ na zmiany przesunięć chemicznych ^{29}Si NMR)?
- W rozprawie skupiono się głównie na analizie właściwości termicznych uzyskanych borasilseskwioksanów. Bardzo proszę o komentarz odnośnie ich stabilności hydrolytycznej. Jakie znaczenie w takim przypadku może mieć fakt umieszczenia atomów boru w strukturze nieorganicznej klatki? Czy obecność atomów boru w grupach bocznych może mieć wpływ na trwałość hydrolytyczną tych pochodnych?
- Czy reakcja *back-bitingu* jest procesem wewnątrzcząsteczkowym czy międzycząsteczkowym?
- Z czego wynika brak konwersji dwupodstawionego substratu w reakcji z ViB[MIDA] (Tabela 1)?
- Z czego wynika całkowity brak reaktywności Et_3SiH w reakcjach opisanych w Tabeli 2? Jaki był stosunek $\alpha:\beta$ w przypadku analogicznego hydrosililowania za pomocą $(\text{EtO})_3\text{SiH}$?
- Dlaczego reaktywność oktawodorosferokrzemianu w reakcjach hydrosililowania ViB[MPD] oraz ViB[MIDA] jest niewielka?

Muszę podkreślić, że moim zdaniem Przewodnik jest nie tylko ciekawy merytorycznie, ale również dopracowany od strony wizualnej. Znalazłam jednak kilka drobnych błędów edycyjnych.

- Na przykład, na str. 13. wyszczególnienie n ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$) powinno znaleźć się dopiero po odwołaniu do Rys.1, w pierwszym zdaniu dotyczącym poliedrycznych silseskwioksanów. Również na str. 13: „R = wodór” (poprawnie „atom wodoru”).
- Na str. 15 w komentarzu dotyczącym Rys.4 stwierdzono, że „W ten sposób można przyłączyć różne podstawniki organiczne...” – to zdanie powinno brzmieć np. „W ten sposób można wprowadzić różne podstawniki organiczne do struktury POSS”.
- Str. 16 – stwierdzono nieprawidłowo, że kompleks katalizatora Karstedt’a „składa się z centralnego atomu Pt(0) otoczonego przez ligandy diwinylodisiloksanu”, poniżej jednak przedstawiono poprawny schemat struktury tego katalizatora.
- Rys. 10 nie przedstawia produktu o strukturze łańcuchowej, który powinien powstawać w reakcji ROMP. Dlaczego na Rys.10 użyto oznaczeń sugerujących istnienie stanu równowagi w reakcji?
- W opisie Rys. 18 nie przedstawiono wyjaśnienia oznaczenia X.
- We wstępie literaturowym nie wspomniano o innych możliwościach funkcjonalizacji POSS (np. reakcjach podstawienia nukleofilowego w przypadku okta(3-chloropropylosilseskwioksanów).
- Brak rysunku ilustrującego ogólny przebieg reakcji w pracy **P4**.

Pomimo tych uwag, oceniam bardzo pozytywnie recenzowaną pracę. Stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska pana mgr Miłosza Frydrycha, zatytułowana „*Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursorzy materiałów hybrydowych – synteza i charakterystyka*” spełnia wszystkie wymogi i warunki określone w art. 187 ust. 1-2 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (tekst jedn. Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnoszą do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pana mgr Miłosza Frydrycha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedstawionej dysertacji oraz dorobek publikacyjny i naukowy Doktoranta, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgr Miłosza Frydrycha. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam nowatorskim charakterem pracy. Tematyka badawcza jest związana z ciągle jeszcze mało poznaną grupą hybrydowych borasilseskwioksanów, w tym pochodnych zawierających atomy boru w obrębie poliedrycznej klatki jak również w grupach bocznych. Przygotowując swą pracę doktorską pan mgr Miłosz Frydrych wykonał olbrzymią pracę syntetyczną i uzyskał obszerną bibliotekę nowych pochodnych borasilseskwioksanowych. Opracowane przez Doktoranta protokoły syntetyczne, jak i wyniki szczegółowych analiz spektroskopowych mogą stanowić znakomitą bazę danych nie tylko dla badaczy zajmujących się chemią związków krzemooorganicznych, ale też związanych z szeroko pojętą dziedziną inżynierii materiałowej. Dwufunkcyjne borasilseskwioksany mogą być na przykład bardzo interesującymi prekursorami wielu nowych struktur makrocząsteczkowych.

Według bazy Scopus w dniu 10.12.2022 pan mgr Miłosz Frydrych jest w sumie współautorem 19 prac naukowych (w tym cztery wchodzące w skład Dysertacji) opublikowanych w okresie tylko ostatnich czterech lat, które uzyskały łącznie 73 cytowania (bez autocytowań) a jego wskaźnik H wynosi 5. Jest to znakomity dorobek publikacyjny na tym etapie kariery naukowej, który świadczy o znacznym zaangażowaniu Doktoranta oraz umiejętności pracy zespołowej, jak również o docenieniu przez innych badaczy wkładu tak młodego pracownika naukowego w całość wspólnych badań. Należy również wspomnieć, że piętnaście publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej, ale również ważnych naukowo, w znacznej części dotyczy chemii i zastosowań związków krzemoorganicznych, w szczególności POSS. Zostały one zamieszczone w bardzo dobrych czasopismach z listy *JCR*, o wysokich współczynnikach oddziaływania. Tematyka tych prac wskazuje na kontakt Doktoranta z szeroko pojętymi zagadnieniami z dziedziny chemii i inżynierii materiałowej, w tym dotyczących druku 3D, nanokompozytów polimerowych czy materiałów preceramicznych. Mgr Miłosz Frydrych jest również współautorem 3 monografii naukowych dotyczących wspomnianych wyżej tematów. Doktorant jest również współautorem dwóch zgłoszeń patentowych dokonanych w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej (P.442996 i P.442995).

Wart podkreślenia jest również fakt, że badania wykonywane przez pana mgr Miłosza Frydrycha w ramach pracy magisterskiej zostały wyróżnione przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (oddział w Poznaniu). Doktorant zdobył również cenne doświadczenia w trakcie trzymiesięcznego stażu zagranicznego w Technische Universität Bergakademie we Freiburgu w zespole Prof. dr hab. Hermann Ehrlicha, co z pewnością wpłynęło na ukształtowanie jego zainteresowań badawczych i będzie procentować w przyszłości. Nie bez znaczenia jest także aktywny udział Doktoranta w konferencjach naukowych, krajowych (19) i międzynarodowych (10), które miały miejsce w latach 2015-2023. W wykazie wystąpień konferencyjnych nie wyszczególniono rodzaju poszczególnych prezentacji, można jednak stwierdzić, że Doktorant był pierwszym autorem w, odpowiednio, 4 i 5 z tych wystąpień. Mgr Miłosz Frydrych brał również udział w organizacji seminariów i warsztatów organizowanych w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu.

Z poważaniem,

