

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 10.09.2020 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Kaźmierczak
pt. „Modyfikacja silseskwioksanów zawierających grupy silanolowe na drodze procesów
katalitycznych”**

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Kaźmierczak została wykonana pod kierunkiem Pana prof. UAM dr. hab. Grzegorza Hreczycho w Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu. Temat pracy jest ściśle związany z zainteresowaniami naukowymi Promotora, które dotyczą poszukiwania katalitycznych metod funkcjonalizacji silseskwioksanów i są z sukcesem eksplorowane przez Jego grupę badawczą.

W ostatnich latach kowalencyjne materiały hybrydowe na bazie związków krzemu cieszą się ogromnym i rosnącym zainteresowaniem. Pierwszy silseskwioksan otrzymał Donald W. Scott (1946 r.) na skutek rozkładu termicznego polimerów powstałych w reakcji hydrolizy dimetylodichlorosilanu i metylotrichlorosilanu. Od tego momentu ruszyła lawina badań tego typu związków, która doprowadziła między innymi do wyizolowania w formie krystalicznej pierwszych wielościennych silseskwioksanów (Arthur J. Barry, 1955 r.). Spośród bogatej grupy tego typu układów, szczególne miejsce zajmują dobrze zdefiniowane związki krzemu o strukturze zamkniętej klatki i ogólnym wzorze $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ (gdzie: R = H, rozmaite grupy organiczne; n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18). Najczęściej związki te otrzymuje się w wyniku hydrolizy i następującej po niej kondensacji trójfunkcyjnych silanów RSiX_3 (gdzie: X = Cl, OR, OAc, NH_2 , itp.) w obecności kwasowych lub zasadowych katalizatorów. O ile grupa alkilowa tworząca wiązanie C-Si jest inerta w reakcji hydrolizy, to grupa sililowa jest labilna i tworzy sieć siloksanową z motywem Si-O-Si. Tego typu silany łatwo ulegają hydrolizie tworząc grupy silanolowe Si-OH, które w dalszych etapach kondensują tworząc siloksanową klatkę. Występuje wiele rodzajów klatek krzemowych, takich jak T_8 , T_{10} , T_{12} , itd., które zawierają odpowiednio 8, 10 i 12 atomów krzemu. Największym zainteresowaniem cieszą się jednak klatkowe oktasilseskwioksany T_8 , które są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Do związków tych można przyłączać różnorodne organiczne grupy boczne, które warunkują strukturalne i fizykochemiczne właściwości powstających materiałów hybrydowych. Kowalencyjnie związane z rdzeniem krzemowym boczne ramiona, stanowią labilne grupy umożliwiające prowadzenie na nich różnorodnych reakcji chemicznych i mogą



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

stanowiąc efektywne bloki budulcowe dla wysublimowanych struktur molekularnych. W obszar ten znakomicie wkomponowują się poszukiwania badawcze Doktorantki, która swoje zainteresowania skupiła na funkcjonalizacji silseskwioksanów, na drodze określonych procesów katalitycznych, które jako grupy boczne zawierają podstawniki silanolowe. Temat ten bez wątpienia jest ciekawy, ambitny i perspektywiczny.

Praca doktorska Pani mgr Joanny Kaźmierczak została wykonana w niespełna cztery lata. Natomiast dorobek publikacyjny dotyczący jej tematu jest bez wątpienia imponujący i składa się z 8 prac z listy *Journal Citation Reports (JCR)*, 3 patentów i 9 zgłoszeń patentowych. Prace zostały opublikowane w znakomitych, o międzynarodowej cyrkulacji, czasopismach, takich jak: *Journal of Catalysis* (2 prace **P4** i **P7: 2019**, 378, 90-96; **2018**, 367, 95-103; $IF_{2019} = 7,888$), *Inorganic Chemistry* (3 prace **P1**, **P5** i **P8: 2020**, 59, 9206-9214; **2019**, 58, 1201-1207; **2017**, 56, 9337-9342; $IF_{2019} = 4,825$), *Chemistry – A European Journal* (1 praca **P3: 2018**, 24, 2509-2514; $IF_{2019} = 4,857$), *Dalton Transactions* (1 praca **P6: 2019**, 48, 6341-6346; $IF_{2019} = 4,174$) oraz *Organometallics* (1 praca **P2: 2017**, 36, 3854-3859; $IF_{2019} = 3,804$). Prace są wieloautorskie (od 2 do zaledwie 4 autorów), ale należy podkreślić, że we wszystkich Doktorantka jest na pierwszym miejscu, a w jednej z nich (*Dalton Transactions 2019*, 48, 6341-6346) jest dodatkowo autorem korespondencyjnym, co nie należy do standardów na tym etapie kariery naukowej. Trzy prace z cyklu zrealizowane były w ramach grantu Preludium (2017/27/N/ST5/00091; projekt w końcowej fazie realizacji) Narodowego Centrum Nauki (NCN), którego Kandydatka jest kierownikiem.

Artykuły naukowe składające się na monotematyczny cykl dotyczą katalitycznej funkcjonalizacji silseskwioksanów zawierających reaktywne grupy silanolowe $\equiv Si-OH$. Autorka opracowała dwie główne strategie syntezy. Pierwsza koncepcja dotyczy syntezy zmodyfikowanych silseskwioksanów w wyniku reakcji O-metalacji POSS zawierających reaktywne grupy silanolowe z 2-metyloallilo-podstawionymi związkami metaloido-organicznymi, takimi jak 2-metyloallilosilanami, -germananami i boranami (prace **P1-P4**). Reakcje katalizowane były kwasem Lewisa w postaci trifluorometanosulfonianu skandu(III) ($Sc(OTf)_3$) lub polimeru Nafion, który posiada terminalne kwasowe grupy sulfonowe $-SO_3H$. Próby modyfikacji związków prowadzono w temperaturze pokojowej na POSS mono-, di- i trisilanolach oraz na tetrapodstawionej grupami silanolowymi pochodnej typu *double-decker*. W przypadku tej ostatniej, ze względu na słabą rozpuszczalność, do funkcjonalizacji użyto mieszaniny THF/ CH_3CN (V/V = 1/1). Ponadto, w przypadku modyfikacji di- i tripodstawionych niecałkowicie skondensowanych klatek w celu przeprowadzenia całkowitej konwersji substratu, użyto większej ilości katalizatora (4, a nie 2% $Sc(OTf)_3$).



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

i wydłużono czas reakcji z 1 do 2 godzin. Warto podkreślić fakt, że przemysłowe użycie 2-metyloallilosilanów do reakcji modyfikacji silseskwioxanów umożliwiło wprowadzenie do układu z wysoką wydajnością i selektywnością innych reaktywnych grup funkcyjnych (Rysunek 6 w przewodniku po pracach). Doktorantka w swoich poszukiwaniach wykazała również, co zostało odnotowane po raz pierwszy w literaturze naukowej, możliwość katalitycznego, selektywnego zamknięcia naroży tworzącej się podczas syntezy klatki wychodząc z niecałkowicie skondensowanych POSS di- i trisilanoli (nowa strategia zamykania krawędzi i naroży w cząsteczkach niecałkowicie skondensowanych POSS silanoli). Innym ciekawym aspektem tych badań było opracowanie metody tworzenia całkowicie skondensowanego germasileskwioxanu, w którym atom germanu wbudowany jest w naroże klatki krzemotlenowej. Otrzymanie tego typu heterosileskwioxanu uważam za ważne chociażby z powodu szerokiego wachlarza zastosowań w katalizie. Reakcja ta na tyle zainteresowała Doktorantkę, że podjęta się prób odpowiedzi na pytania dotyczące mechanistycznych aspektów tej przemiany. To co w tym przypadku może odróżniać od powszechnie znanego z lat 80 XX wieku mechanizmu opisanego przez George'a A. Olaha (1981 r.), jest obecność generowanych *in-situ* w analizowanej reakcji trifluorometanosulfonianów, które stanowią źródło kwasu triflowego ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, TfOH). Zatem pojawia się pytanie, który związek jest właściwą formą aktywną katalizatora. Kandydatka w sposób przekonujący udowodniła, że aktywną formą jest kwas Lewisa $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, a nie mogący tworzyć się podczas reakcji kwas Brönsteda (TfOH). Niewątpliwie do zalet powyższych reakcji należy zaliczyć prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach, powstawanie gazowego, a co za tym idzie, łatwego do usunięcia z medium reakcyjnego produktu ubocznego (izobutenu), łatwe wymywanie katalizatora na skutek różnic w rozpuszczalności pomiędzy katalizatorem rozpuszczalnym w acetonitrylu, a związkiem krzemu, który się w nim nie rozpuszcza.

W drugiej koncepcji dotyczącej strategii syntezy zmodyfikowanych silseskwioxanów, Doktorantka badała reakcje odwodorniającego sprzęgania POSS silanoli z szeroką gamą dostępnych handlowo wodorosilanów w obecności stosunkowo tanich i łatwych do oddzielenia po reakcji katalizatorów, jak: dodekakarboonyltriruten(0), trifluorometanosulfonian miedzi(II), tert-butanolan sodu i tris(pentafluorofenylo)boran (prace **P5-P8**). W przypadku katalizatora rutenowego (4 mol% katalizatora w modyfikacji POSS monosilanolu i 8 mol% katalizatora przy funkcjonalizacji POSS disilanolu) najbardziej optymalnymi warunkami było prowadzenie reakcji w temperaturze 120 °C, w czasie 24 godzin i z użyciem toluenu jako rozpuszczalnika, zapewniając wydajności sięgające wartości 98%. Ciekawym aspektem tych



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

reakcji było również otrzymanie pochodnych z wiązaniem Si-H, które użyto do dalszych modyfikacji związkami z wiązaniami nienasyconymi, tj. olefinami, winylosilanem, benzotiazolem. W badaniach tych należy również docenić zaproponowany przez Kandydatkę mechanizm reakcji dehydrogenującego sprzęgania POSS silanoli z wodorosilanami w obecności karbonyliku rutenu.

W kolejnym etapie badań nad reakcjami sprzęgania zbadano aktywność katalityczną szeregu trifluorometanosulfonianów skandiu, cynku, wapnia, magnezu, żelaza, srebra i miedzi, odnotowując znaczną aktywność dla pochodnej miedziowej (trifluorometanosulfonianu miedzi(II), $\text{Cu}(\text{OTf})_2$), prowadząc w analogicznych do poprzednich reakcji warunkach, ale w niższej temperaturze, tj. w 80 °C. Opracowana strategia funkcjonalizacji umożliwiła również zamknięcie krawędzi klatki wychodząc z niecałkowicie skondensowanego POSS disilanolu oraz zaproponowanie mechanizmu odwodorniającego sprzęgania POSS silanoli z wodorosilanami w obecności katalizatora miedziowego.

Dalsze badania skupiono na prowadzeniu procesu sprzęgania w obecności wodorotlenków metali alkalicznych, wodoru wapnia, alkoholów oraz węglanów. Co nie jest zaskoczeniem, w przydatku zdecydowanej większości zasad zaobserwowano rozkład klatki krzemowo-tlenowej. Wyjątkiem natomiast jest reakcja dehydrogenującego sprzęgania w obecności tert-butanolanu potasu. Dla tego przypadku, pełną konwersję substratu osiągnięto w reakcji prowadzonej w THF, w temperaturze 60 °C przez 24 godziny stosując 4 mol% katalizatora dla POSS monosilanolu i 8 mol% dla POSS disilanolu, otrzymując wydajności rzędu 72-91%. Podsumowując tę reakcję, należy podkreślić, że po raz pierwszy pokazano, że katalityczną funkcjonalizację POSS silanoli można przeprowadzić w obecności katalizatora spoza palety związków metali przejściowych. W praktycznym ujęciu, taka metodologia bez wątpienia zwiększa potencjał aplikacyjny tej reakcji.

Spośród badanych przez Doktorantkę katalizatorów, najsilniejszym kwasem Lewisa był tris(pentafluorofenylo)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), którego aktywność również badano w reakcji dehydrogenującego sprzęgania POSS silanoli z wodorosilanami. Przeprowadzone badania poskutkowały opracowaniem nowej, niezwykle efektywnej i selektywnej metody modyfikacji substratów POSS silanolowych, którą można zastosować zarówno do całkowicie, jak i niecałkowicie skondensowanych pochodnych oraz do zamykania krawędzi POSS disilanoli. W tym przypadku reakcje prowadzono w temperaturze 40 °C przez 24 godziny i wykazano, że optymalna ilość katalizatora do pełnej konwersji POSS silanoli to zaledwie 1,5 mol% w stosunku do jednej grupy $\equiv\text{Si-OH}$, otrzymując produkty z wydajnościami rzędu 76-97%. Podczas prac z użyciem katalizatora boranowego, otrzymano również



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

silseskwioxanowe pochodne z wiązaniem Si-H w grupie bocznej, który zastosowano w reakcjach modyfikacji za pomocą alkoholi i silanoli, prowadzące do szeregu ciekawych pochodnych z wydajnościami rzędu 77-87%, stosując 5 mol% katalizatora $B(C_6F_5)_3$.

W trakcie realizacji badań nad rozprawą doktorską, opracowano również niekatalityczną metodę syntezy boro-sfunkcjonalizowanych pochodnych silseskwioxanów na skutek odwodorniającego sprzęgania POSS silanoli z komercyjnie dostępnymi związkami z wiązaniem B-H. Jednak wniosek Doktorantki jest jeden, że podejście katalityczne jest efektywniejsze i stanowi bardziej selektywną metodę, w porównaniu do reakcji niekatalitycznych.

Pod względem redakcyjnym i edytorskim przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską nie wzbudza żadnych istotnych zastrzeżeń. Zdarzają się drobne błędy, głównie literowe i nomenklaturowe, są jednak na tyle nieliczne, że nie warte szerszej wzmianki.

Pozostały dorobek publikacyjny Pani mgr Kaźmierczak jest równie imponujący. Doktorantka jest autorką 3 prac opublikowanych w znakomitych czasopismach, takich jak *Green Chemistry* **2018**, 20, 1783-1742 (IF₂₀₁₉ = 9,480), *Journal of Catalysis* **2019**, 373, 139-146 (IF₂₀₁₉ = 7,888) oraz *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 13, 1888-1891 (IF₂₀₁₉ = 2,529). Ponadto, jest autorką dwóch patentów (nr zgłoszenia: P.419661, nr prawa wyłącznego: PL 229708 B1 oraz nr zgłoszenia: P.419663, nr prawa wyłącznego PL 229709 B1). Sumaryczny wskaźnik wpływu prac z listy JCR wynosi $\Sigma IF_{2019} = 62,983$, przy średniej wartości wskaźnika na pracę wynoszącą $\langle IF_{2019} \rangle = 5,728$. Kandydatka brała czynny udział w międzynarodowych konferencjach naukowych wygłaszając 3 komunikaty ustne oraz wystawiając 3 prezentacje plakatowe. Pani mgr Kaźmierczak jest również laureatką licznych nagród i wyróżnień, m.in. Stypendium Naukowego Miasta Poznania dla młodych badaczy z poznańskiego środowiska naukowego (2019), Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla najlepszych doktorantów (w roku akademickim 2018/2019), prestiżowego programu START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP; 2020) i innych. Była również wykonawcą w dwóch grantach OPUS z Narodowego Centrum Nauki (NCN; OPUS 2015/19/B/ST5/00240 oraz 2013/09/B/ST5/00293). Reasumując, **całkowity dorobek naukowy Pani mgr Joanny Kaźmierczak bez wątpienia należy uznać za wyróżniający na tym etapie kariery naukowej.**

Reasumując, przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Joanny Kaźmierczak została zrealizowana na wysokim poziomie merytorycznym. W związku z tym, bez żadnych wątpliwości stwierdzam, że poziom dysertacji zdecydowanie przekracza



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

wszystkie 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 nauk chemicznych i **z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Ponadto, biorąc pod uwagę walory rozprawy przedstawione w mojej recenzji, przede wszystkim wysoki poziom merytoryczny oraz szereg elementów nowości naukowej ugruntowanych w badaniach podstawowych, ale o wyraźnym potencjale aplikacyjnym, uważam, że **zasługuje ona na wyróżnienie** z czym zwracam się z uprzejmą prośbą do odpowiedniej Rady Dyscypliny Naukowej w Wydziale Chemii UAM w Poznaniu.

2 wyrazami szacunku
Łukasz John