

Kraków, 20.12.2023r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Miłosza Frydrycha pt. „Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursory materiałów hybrydowych – synteza i charakterystyka”

Podstawa opracowania recenzji: Pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu prof. dr hab. Macieja Kubickiego z dn. 31.10.2023r.

Praca doktorska mgr Miłosza Frydrycha pt. „Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursory materiałów hybrydowych – synteza i charakterystyka” została wykonana pod opieką naukową promotora prof. dr hab. Bogdana Marcińca – wybitnego specjalisty w obszarze chemii metaloorganicznej, oraz promotora pomocniczego dr Bogny Sztorch w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, z wykorzystaniem infrastruktury Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii.

W skład pracy doktorskiej wchodzi cztery artykuły naukowe opublikowane w czasopismach „Eur. J. Inorg. Chem.”, „Molecules”, „ChemPlusChem” i „Int. J. Mol. Sci.”; we wszystkich tych pracach mgr Frydrych jest pierwszym autorem. Praca zawiera wprowadzenie, opis celu badań, omówienie publikacji, podsumowanie i wnioski, ankietę dorobku naukowego, spis literatury, streszczenie w j. polskim i j. angielskim, kopie oświadczeń współautorów oraz kopie prac wraz z materiałami uzupełniającymi.

Celem pracy doktorskiej mgr Miłosza Frydrycha było opracowanie sposobów otrzymywania na drodze katalitycznych reakcji metatezy i hydrosililowania nowych

silseskwioksanów zawierających w strukturze klatki i poza nią atomy boru, w tym pochodnych winylo- i etynylofenyloborasilseskwioksanów. Otrzymane nowe związki zostały poddane szczegółowej analizie strukturalnej metodami spektroskopowymi i spektrometrycznymi, jak również badaniom termogravimetrycznym i obrazowania mikroskopowego.

We rozdziale pracy pt. „Wprowadzenie” Doktorant opisał budowę, otrzymywanie i sposoby funkcjonalizowania silseskwioksanów oraz ich zastosowanie. Silseskwioksany stanowią grupę hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych, które tworzą różnorodne struktury, między innymi drabinkowe i klatkowe; te ostatnie, zwłaszcza struktura typu T8, należą do najszerzej stosowanych i badanych. Szerokie możliwości funkcjonalizowania silseskwioksanów klatkowych na drodze hydrosililowania, metatezy oraz opracowanego przez prof. Bogdana Marcińca sililującego sprzęgania pozwalają na otrzymywanie nowych związków o interesujących właściwościach. Silseskwioksany, dzięki swoim unikalnym cechom, znajdują zastosowanie m.in. w elektronice, katalizie, wyrobach biomedycznych oraz technologii polimerów, w tym jako nanonapełniacze fizyczne lub reaktywne, zwiększające trwałość powierzchni powłok, stabilność termiczną oraz obniżające palność tworzyw sztucznych. Intensywne prace badawcze, prowadzone zarówno w ośrodkach uniwersyteckich, jak i w przemysłowych centrach badawczo-rozwojowych, koncentrują się również na opracowaniu sposobów syntezy heterosilseskwioksanów, a więc związków zawierających nie tylko atomy krzemu i tlenu w strukturze klatki. W toku dotychczas przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzenie do struktury klatki heteroatomów, takich jak german, cynk, cyrkon i chrom, skutkuje znacznymi zmianami właściwości otrzymanych produktów w porównaniu do niemodyfikowanych silseskwioksanów. Dotyczy to również borasilseskwioksanów, na temat których wciąż jest niewiele doniesień literaturowych, chociaż od pierwszej pracy [Feher et al., *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 5100] minęło już przeszło 30 lat. W tym kontekście cel pracy doktorskiej mgr Frydrycha, a więc opracowanie sposobów otrzymywania nowych silseskwioksanów zawierających w swej strukturze i poza nią atomy boru, jest w pełni uzasadniony z poznawczego oraz aplikacyjnego punktu widzenia.

W publikacjach składających się na rozprawę doktorską Kandydat opisał sposób otrzymywania i scharakteryzował szereg nowych silseskwioksanów i borasilseskwioksanów. W pracy [Eur. J. Inorg. Chem. 2020] mgr Frydrych, stosując metodę kondensacji, otrzymał z dużą wydajnością mono- oraz diwinylofenyloborasilseskwioksany, funkcjonalizowane następnie poprzez metatezę krzyżową z winylosilanami, winylosilseskwioksanami oraz winyloboranami. W celu usuwania zanieczyszczeń z mieszaniny poreakcyjnej Doktorant zastosował metodę chromatografii kolumnowej, testując różne wypełnienia – najbardziej skutecznym był kompleks EDTA-NEt₃, co potwierdziły wyniki badań techniką ICP-MS.

Rezultaty badań reaktywności otrzymanych borasilseskwioksanów w reakcji hydrosililowania zostały opisane w publikacji [ChemPlusChem 2023]; zaproponowano ścieżki reakcji hydrosililowania borasilseskwioksanów; większość produktów została otrzymana z dużą wydajnością, ponad 90%. Przeprowadzono także badania reakcji redystrybucji grupy alkoksylowej z silanu do boranu. Stwierdzono, że reaktywność winylofenyloborasilseskwioksanów była większa w katalitycznej reakcji hydrosililowania aniżeli w reakcji metatezy. W pracy, opierając się na dowodach eksperymentalnych (ESI-MS, GC-MS, MALDI-ToF-MS) oraz wynikach modelowania w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, zaproponowano mechanizm reakcji typu *back-biting*, obejmującej wymianę labilnych grup alkoksylowych / siloksylowych.

W pracy [Molecules 2021] przedstawiono wyniki badań nad reakcjami hydrosililowania winylo- i alliloboranów mono- i oktawodorosferokrzemianami w obecności katalizatora Karstedta, prowadzącymi do silseskwioksanów zawierających atomy boru poza strukturą klatki. Dobrano odpowiedni stosunek molowy olefiny do sferokrzemianu, uzyskując dla większości reakcji bardzo wysoki stopień konwersji; otrzymane produkty charakteryzowały się dobrą stabilnością. Przedmiotem badań był również rozkład termiczny otrzymanych związków i ich prekursorów - w trakcie ogrzewania silseskwioksanów (warunki inertne) następuje odrywanie przyłączonych grup funkcyjnych i następnie dekompozycja klatki. W opisie badań termicznych znalazło się sformułowanie „The transformation by which the sample passes from the solid phase directly to the gas phase or thorough phase transformation – melting (not observed on the gravimetric curve) followed by evaporation” – czy był obserwowany, np. stosując metodę DSC, efekt topnienia? Ponadto, badania przebiegu rozkładu termicznego były przeprowadzane w atmosferze obojętnej; jaki byłby – w opinii

Doktoranta - wpływ atmosfery utleniającej na przebieg procesu dekompozycji termicznej pochodnych silseskwioksanów zawierających bor?

Mając na uwadze otrzymane dotychczas wyniki, mgr Frydrych podjął badania w zakresie otrzymywania nowych pochodnych zawierających wiązanie potrójne i opracował sposób otrzymywania oraz funkcjonalizowania etynylofenyloborasilseskwioksanów [Int. J. Mol. Sci. 2023]. Stosując różnego rodzaju związki silanowe i borasilseskwiosany – 1-monoetynylofenyloborasilseskwioksan i 2-dietynylofenyloborasilseskwioksan – otrzymał z dużym stopniem przereagowania szereg nowych produktów, które zostały następnie scharakteryzowane metodami spektroskopowymi. Również dla tej grupy związków Doktorant przeprowadził badania termograwimetryczne, mające na celu określenie ich stabilności termicznej i przebiegu procesu rozkładu termicznego w podwyższonej temperaturze. Stosując metody spektroskopowe i mikroskopowe do badania pozostałości po degradacji w określonych temperaturach Doktorant stwierdził możliwość tworzenia się struktur polimerycznych zawierających wiązanie $C\equiv C$ dla pochodnej typu „double-decker”. Wydaje się, że zastosowanie metod sprzężonych, np. TG-IR, pozwoliłoby na dodatkową weryfikację postulowanego mechanizmu rozkładu termicznego badanych etynylofenyloborasilseskwioksanów.

Wprowadzenie atomów boru w strukturę silseskwioksanów rodzi pytanie o ich ew. aktywność przeciwgrzybiczą i przeciwbakteryjną. Przykładowo, niektóre pochodne benzoksaboroli, w skład cząsteczki których wchodzi skondensowane pierścienie benzenowe i pięcioczłonowy pierścień oksaborolu, wykazują aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą i przeciwzapalną, będąc jednocześnie klasyfikowane jako związki o niskiej toksyczności. W trakcie obrony chętnie usłyszę zdanie mgr Frydrycha w tej ważnej kwestii.

Wyniki pozyskane w trakcie realizacji recenzowanej pracy doktorskiej mgr Miłosza Frydrycha wnoszą cenny wkład w wiedzę na temat otrzymywania na drodze katalitycznych reakcji metatezy i hydrosililowania nowych silseskwioksanów zawierających w strukturze klatki i poza nią atomy boru, jak również ich stabilności termicznej i dalszego przebiegu degradacji termicznej. Pozyskana w ramach realizacji pracy doktorskiej wiedza może być wykorzystana do otrzymywania nowych modyfikowanych silseskwioksanów o unikalnych właściwościach. Recenzowana

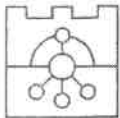
praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszelkie wymagania ustawowe.

Niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Miłosza Frydrycha do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań, jakość dyskusji naukowej oraz innowacyjność tematyki badawczej wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Miłosza Frydrycha.



.....
Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski



Kraków, 20.12.2023r.

Wniosek o wyróżnienie

pracy doktorskiej mgr Miłosza Frydrycha pt. „Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursory materiałów hybrydowych – synteza i charakterystyka”

Praca doktorska mgr Miłosza Frydrycha pt. „Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursory materiałów hybrydowych – synteza i charakterystyka” obejmuje cztery artykuły naukowe opublikowane w czasopismach „Eur. J. Inorg. Chem.”, „Molecules”, „ChemPlusChem” i „Int. J. Mol. Sci.”; we wszystkich tych pracach mgr Frydrych jest pierwszym autorem.

W wyniku realizacji pracy doktorskiej zostały opracowane sposoby otrzymywania na drodze katalitycznych reakcji metatezy i hydrosililowania nowych silseskwioksanów zawierających w strukturze klatki i poza nią atomy boru, w tym pochodnych winylo- i etynylofenyloborasilseskwioksanów. Otrzymane nowe związki zostały poddane szczegółowej analizie strukturalnej metodami spektroskopowymi i spektrometrycznymi, jak również badaniom termogravimetrycznym i obrazowania mikroskopowego. Szeroki zakres przeprowadzonych prac eksperymentalnych, obejmujących opracowanie warunków syntezy szeregu nowych połączeń – otrzymano ok. 45 nowych związków z rodziny borasilseskwioksanów, których struktura została określona na drodze analizy strukturalnej, zasługuje na docenienie. W toku prowadzonych badań Doktorant opracował również sposób usuwania zanieczyszczeń z mieszaniny poreakcyjnej metodą chromatografii kolumnowej. Mgr Frydrych przedstawił postulowany mechanizm reakcji typu *back-biting*, obejmującej wymianę labilnych grup alkoksylowych / siloksylowych, wykorzystując również wyniki obliczeń w oparciu o teorię funkcjonału gęstości. Doktorant analizował także rozkład termiczny otrzymanych związków i ich prekursorów; stwierdził, że w trakcie ogrzewania silseskwioksanów (warunki inertne) następuje odrywanie przyłączonych grup

funkcyjnych i następnie dekompozycja klatki. Dobrze zaplanowane i zrealizowane badania doprowadziły do otrzymania nowych pochodnych zawierających wiązanie potrójne i opracowania sposobu funkcjonalizowania etynylofenyloborasilsekwioksanów.

Warto wskazać, że mgr Frydrych jest współautorem łącznie 19 publikacji naukowych, trzech rozdziałów w monografiach naukowych oraz współtwórcą dwóch zgłoszeń patentowych.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań, jakość dyskusji naukowej oraz innowacyjność tematyki badawczej wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Miłosza Frydrycha.



.....
Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski