

Szczecin, 27.08.2020

prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Kaźmierczak  
pt. „Modyfikacja silseskwioksanów zawierających grupy silanolowe na drodze  
procesów katalitycznych” wykonanej pod kierunkiem dr hab. Grzegorza  
Hreczycho, prof. UAM

Rozprawa doktorska mgr Joanny Kaźmierczak ma formę spójnego tematycznie zbioru ośmiu publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports. Do zbioru artykułów doktorantka dołączyła: przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, życiorys naukowy, streszczenie w języku polskim i angielskim, oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i przygotowaniu publikacji.

Osiem artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe w myśl art. 13 ust 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki to:

P1. Kaźmierczak Joanna, Kuciński Krzysztof, Hreczycho Grzegorz, Highly Efficient Catalytic Route for the Synthesis of Functionalized Silsesquioxanes, *Inorganic Chemistry*, 56, 2017, 9337-9342, IF2018= 4.850, punkty MNISW =140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 60%.

P2. Kaźmierczak Joanna, Hreczycho Grzegorz, Catalytic Approach to Germanium-Functionalized Silsesquioxanes and Germanium-Silsesquioxanes, *Organometallics*, 36, 2017, 3854–3859 IF2018= 3.862, punkty MNISW = 100 (2019), wkład procentowy doktoranta: 90%.

P3. Kaźmierczak Joanna, Kuciński Krzysztof, Stachowiak Hanna, Hreczycho Grzegorz, Introduction of Boron Functionalities into Silsesquioxanes - Novel Independent

Methodologies, Chemistry – A European Journal, 24, 2018, 2509–2514, (IF2018= 5.160, punkty MNISW = 140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 60%

P4. Kaźmierczak Joanna, Hreczycho Grzegorz, Nafion as effective and selective heterogeneous catalytic system in O-metalation of silanols and POSS silanols, Journal of Catalysis, 367, 2018, 95-103, IF2018= 7.723, punkty MNISW = 140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 90%.

P5. Kaźmierczak Joanna, Kuciński Krzysztof, Lewandowski Dariusz, Hreczycho Grzegorz, Ru-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of POSS-Silanols with Hydrosilanes: Its Introduction to One-Pot Synthesis, Inorganic Chemistry, 58, 2019, 1201-1207, IF2018= 4.850, punkty MNISW = 140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 35%,

P6. Kaźmierczak Joanna, Hreczycho Grzegorz, Copper(II) Triflate-Mediated Synthesis of Functionalized Silsesquioxanes via Dehydrogenative Coupling of POSS Silanols with Hydrosilanes, Dalton Transactions, 48, 2019, 6341-6346, IF2018= 4.052, punkty MNISW = 140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 90%

P7. Kaźmierczak Joanna, Hreczycho Grzegorz, Highly Effective Functionalization of Silsesquioxanes Mediated by Inexpensive Earth-Abundant Metal Catalyst – Potassium tert-Butoxide, Journal of Catalysis, 378, 2019, 90-96, IF2018= 7.723, punkty MNISW = 140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 90%.

P8. Kaźmierczak Joanna, Lewandowski Dariusz, Hreczycho Grzegorz, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed dehydrocoupling of POSS silanols with hydrosilanes - a metal-free strategy for effecting functionalization of silsesquioxanes, Inorganic Chemistry, 2020, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01125>, IF2018= 4.850, punkty MNISW = 140 (2019), wkład procentowy doktoranta: 60%.

Liczba współautorów w każdej publikacji waha się od 2 do 4. Na podstawie oświadczeń o udziale w procesie badań i przygotowaniu artykułu naukowego można stwierdzić, że udział doktorantki w siedmiu pracach był dominujący. W czterech publikacjach wynosił on 90%, w trzech 60%, a w jednej 35%. We wszystkich publikacjach wkład doktorantki polegał na przeglądzie literatury, wykonaniu wszystkich syntez, charakterystyce spektroskopowej produktów, przygotowaniu i napisaniu publikacji, przygotowaniu części graficznej pracy, naniesieniu poprawek recenzyjnych.

Impact factor według listy Journal Citation Reports na rok wydania wszystkich publikacji jest wysoki. Waha się pomiędzy 3,862 a 7,723. Sumaryczny impact factor jest natomiast równy 43,07.

Rozprawa doktorska dotyczy związków o hybrydowej (organiczno-nieorganicznej) budowie - silseskwioksanów. Zawierają one inertny rdzeń krzemo-tlenowy otoczony organicznymi podstawnikami. W wyniku odpowiedniego doboru grup funkcyjnych możliwe jest projektowanie oraz kontrolowanie właściwości fizykochemicznych wynikających z budowy otrzymanego materiału w bardzo szerokich granicach. Dzięki temu związki takie znajdują wielokierunkowe zastosowanie.

Mgr J. Kaźmierczak w swojej pracy badawczej podjęła się opracowania nowych metod modyfikacji silseskwioksanów pozwalających na syntezę funkcjonalizowanych pochodnych. Celem naukowym rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych, wydajnych i selektywnych metod syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów w wyniku katalitycznej modyfikacji silseskwioksanów zawierających ugrupowania silanolowe. Jako katalizatory zastosowano głównie: triflorometanosulfonianu skandiu(III), Nafion NR50, dodekakarbyltryritenu(0), trifluorometanosulfonian miedzi(II), tert-butanolan potasu, tris(pentafluorofenylo)boran.

Produkty zostały scharakteryzowane stosując głównie spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  oraz  $^{29}\text{Si}$  NMR), a także spektroskopię w podczerwieni (IR), spektrometrię mas (MS).

Cel naukowy jaki postawiła sobie doktorantka został przez nią w pełni zrealizowany. Opracowała 134 ścieżki syntezy funkcjonalizowanych pochodnych silseskwioksanów, które do tej pory nie zostały opisane. W publikacjach P1-P4 przedstawione zostały pochodne otrzymane w reakcjach z 2-metyloallilo-podstawionymi reagentami metalloidoorganicznymi zawierającymi krzem, german lub bor, a w P5-P8 z szeroką gamą komercyjnie dostępnych wodorosilanów. Niewątpliwą zaletą tych syntez jest powstawanie tylko jednego produktu ubocznego w postaci gazowej (izobutenu lub wodoru). Ułatwiło to izolację pożądanego produktu.

Warunki prowadzenia reakcji były łagodne co również jest bardzo korzystne: temperatura pokojowa, czas 1-2 godz. w publikacjach P1-P4, 120°C i 24 godz. w P5, 80°C i 24 godz. w P6, 60°C i 24 godz. w P7, 40°C i 24 godz. w P8. Warto podkreślić wysokie wydajności izolacyjne, które wahały się od 72 do 98%. Doktorantka opracowała również proste metody izolacji pożądaných produktów funkcjonalizacji.

Należy dodać, że w przypadku zastosowania jako katalizatorów dodekakarbyltryritenu(0) lub tris(pentafluorofenylo)boranu doktorantka wykazała, że możliwe jest dalsze katalityczne przekształcenie otrzymanych silseskwioksanów

zawierających ugrupowania Si-H z pominięciem izolacji produktów pośrednich (synteza one-pot).

Analiza cyklu publikacji stanowiącego rozprawę doktorską wzbudziła kilka moich wątpliwości. Prosiłabym więc panią magister o ustosunkowanie się do nich.

W publikacji P4 zostało wyraźnie podkreślone, że mamy tu do czynienia z katalizą heterogeniczną w przeciwieństwie do wcześniej prezentowanych badań opisanych w P1 i P2, które prezentowały katalizę homogeniczną. Z opisu izolacji produktów w P1 i P2 (usuwanie katalizatora w wyniku rozpuszczenia w actetonitrylu) należy jednak wnioskować, że katalizator był ciałem stałym podobnie jak w P4. Proszę o wyjaśnienie.

W publikacji P4 w Tabeli 1 przedstawiono wyniki reakcji prowadzonej w różnych rozpuszczalnikach. Najwyższą wydajność przy w tym samym czasie i w obecności tej samej ilości katalizatora uzyskano w trzech rozpuszczalnikach: toluen, dichlorometan, acetonitryl. Najmniej szkodliwy dla zdrowia człowieka jest acetonitryl. Dlaczego do dalszych badań wybrano toluen?

Wspomniana Tabela 1 w P4 jest zatytułowana „Optymalizacja O-sililowania silanoli katalizowanej przez Nafion”. Przedstawiono w niej wyniki 6 doświadczeń prowadzonych z wykorzystaniem 5 różnych rozpuszczalników. Ponadto na konwersję miały wpływ trzy dodatkowe parametry: czas, ilość katalizatora oraz molowy stosunek reagentów. Aby można było mówić o optymalizacji należałoby wykonać znacznie więcej doświadczeń niż przedstawiono w tabeli. Czy optymalizacja została wcześniej poprowadzona, a Tabela 1 przedstawia w istocie wybrane wyniki optymalizacji? Moje pytanie dotyczy nie tylko tej tabeli, ale większości tabel, których tytuł zaczyna się od wyrazu „optymalizacja”.

Należy zauważyć, że działalność naukowa doktorantki nie ogranicza się tylko do ośmiu publikacji przedstawionych jako rozprawa doktorska. Jest ona również współautorką trzech publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports. Swoje badania prezentowała także na sześciu konferencjach krajowych i międzynarodowych w formie wystąpień ustnych oraz posterów. Pracowała w dwóch projektach naukowych finansowanych przez NCN jako wykonawca. Była kierownikiem projektu Preludium, którego tematyka była związana z rozprawą doktorską.

Przedstawiony cykl ośmiu tematycznie związanych publikacji, w czasopismach z wysokim współczynnikiem wpływu, z czego w siedmiu udział doktorantki jest wiodący nie pozostawia wątpliwości co do tego, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie bardzo obszernego problemu naukowego jakim jest modyfikacja silseskwioksanów przy wykorzystaniu katalizatorów. Jestem pod wrażeniem ogromu pracy jaki został włożony przez

doktorantkę zarówno jeśli chodzi o pracę w laboratorium, jak i podczas opracowania wyników i przygotowania publikacji.

Za najważniejsze osiągnięcia i dokonania mgr Joanny Kaźmierczak uważam:

- opracowanie nowej, wysoce efektywnej i selektywnej metody funkcjonalizacji silseskwioksanów z 2-metyloallilo-podstawionymi reagentami krzemo-, boro- i germano-organicznymi w obecności katalizatorów: trifluorometanosulfonianu skandu(III) lub Nafion NR50
- opracowaniem nowej wysoce efektywnej i selektywnej metody otrzymywania pochodnych silseskwioksanów w wyniku reakcji dehydrogenującego sprzęgania POSS silanoli z wodorosilanami komercyjnie dostępnymi i nietoksycznymi w obecności katalizatorów: dodekakarbonsyltriruten(0) lub trifluorometanosulfonianu miedzi(II) lub tris(pentafluorofenylo)boranu, lub stosunkowo taniego tert-butanolanu potasu
- opracowanie prostych metod izolacji pożądaných produktów dla wszystkich wymienionych wyżej metod
- wykazanie że możliwa jest dwuetapowa synteza pochodnych silseskwioksanów bez konieczności izolacji produktów pośrednich w obecności tris(pentafluorofenylo)boranu lub dodekakarbonsyltriruten(0) jako katalizatorów.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że pani mgr Joanna Kaźmierczak w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą tematyką wymagającą szerokiej wiedzy, umiejętności pracy w laboratorium i systematyczności. Jej niezwykła pracowitość została nagrodzona sukcesem o czym świadczy osiem artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy doktorskiej opublikowanych w czasopiśmie o bardzo wysokim współczynniku IF. Każda z tych prac charakteryzuje się absolutną nowością naukową. Wnoszą one znaczący wkład w problematykę funkcjonalizowania silseskwioksanów oraz katalizę. Opracowane metody mają również potencjalne znaczenie aplikacyjne.

Rozprawa doktorska mgr Joanny Kaźmierczak spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie pracy i przeprowadzeniem dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W związku z wysokim poziomem rozprawy doktorskiej, jakością wykonanych badań oraz bezsprzeczną nowością naukową każdej z prac składających się na rozprawę doktorską wnoszę wniosek o wyróżnienie dysertacji mgr Joanny Kaźmierczak.

*Micholewicz*