



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zbl.chem.uni.wroc.pl/>

Wrocław, 29-12-2023

prof. dr hab. Sławomir Szafert
tel: +48 (71) 375 71 22
e-mail: slawomir.szafert@uwr.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. Miłosza Frydrycha

pt. „Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursory materiałów hybrydowych - synteza i charakterystyka”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska p. mgr. Miłosza Frydrycha zatytułowana „Nowe funkcjonalizowane borasilseskwioksany jako prekursory materiałów hybrydowych - synteza i charakterystyka” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr. hab. Bogdana Marcińca, promotora pracy, oraz dr Bogny Sztorch pełniącej funkcję promotorki pomocniczej.

Rozprawa jest dopuszczonym przez ustawę (art. 187 punkt 3. ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) zbiorem opublikowanych i powiązanych tematycznie publikacji naukowych. W skład poddanej tu ocenie rozprawy wchodzi cztery wieloautorskie (od czterech do ośmiu autorów) prace, którym towarzyszy niezbyt obszerne, liczące siedemnaście stron, wprowadzenie zawierające krótki opis tematyki badawczej. Trzeba przyznać, że wprowadzenie to - choć krótkie - bardzo dobrze zapoznaje czytelnika z eksplorowanym obszarem badawczym i niejako uzasadnia podjętą tematykę. Część ta składa się z trzech podrozdziałów i kilku podpodrozdziałów, w których doktorant opisuje chemię silseskwioksanów, heterosilseskwioksanów oraz chemię związków boroorganicznych. Sam tekst jest w mojej opinii starannie napisany i nie zawiera znaczącej liczby błędów gramatycznych lub literowych (nieliczne przykłady: na



stronie 16, linia 6 od góry, powinno być chyba [Si]-[M] oraz [H]-[M] zamiast [Si]-[Me] oraz [H]-[Me] (patrz: Rysunek 6); na stronie 17, linia 15 od góry, powinno być (chyba, bo to zależy od liczby pojedynczej, czy mnogiej) emulgację i (dalej) dyspersję, zamiast emulgacje i (dalej) dyspersje; wydaje mi się, że w języku polskim powinniśmy pisać Karstedta, czy Fehera, zamiast (anglicyzmów) Karstedt'a, czy Feher'a (wiele miejsc), tak jak autor wielokrotnie, poprawnie pisze Schrocka, czy Grubbsa) i jest zaopatrzone w estetyczną grafikę dobrze wizualizującą omawiane zagadnienia teoretyczne. Jeśli chodzi o uwagi krytyczne to - choć zgadzam się, że w obszarze reakcji hydrosililowania osiągnięcia grup poznańskich są bardzo ważne - to warto byłoby przytoczyć tu choćby kilka przykładów tego typu przekształceń opisanych przez inne zespoły badawcze. Ponadto, fragment dotyczący zastosowań związków boroorganicznych (podobnie zresztą jak dwa poprzednie rozdziały) jest ekstremalnie „wyselekcjonowany”, bo chemia związków boroorganicznych - w tym ich zastosowań - jest potężna, ale cel tego zabiegu jest jednak dość oczywisty tzn. opis koncentruje się wokół obszarów tej chemii, zastosowanych później w badaniach autora rozprawy.

Po opisanym wyżej wprowadzeniu, w kolejnych rozdziałach umieszczono (1) opis celu badań, (2) krótkie omówienie publikacji składających się na rozprawę (8 stron), (3) podsumowanie i wnioski, (4) ankietę pozostałego dorobku naukowego mgr. M. Frydrycha oraz (5) obszerny, obejmujący 175 pozycji, spis literatury. Rozprawa zaopatrzona jest także (zgodnie z powszechnie obowiązującymi standardami) w streszczenia w języku polskim i angielskim.

Jeśli chodzi o cel pracy to jest on w mojej opinii jasno zdefiniowany (otrzymanie silsekskwioksanów zawierających atom boru), ambitny i nowatorski. Jednak trochę niepotrzebnie skomentowane są tutaj uzyskane wyniki, bo w końcu cel to cel.

Rozdział omawiający wyniki opisane w publikacjach składających się na dysertację jest - jak wspomniano - krótki, ale nie jest to zarzut, bo w tak skonstruowanej rozprawie wyniki są przedstawione (co oczywiste) w kopiach prac, a omówienie ma na celu podkreślenie najbardziej



istotnych rezultatów opisanych w publikacjach będących podstawą rozprawy, co jest dla recenzenta bardzo użyteczne, bo z kontekstu prac nie zawsze jasno to wynika. To zadanie autor rozprawy wykonał bardzo dobrze, co dodatkowo zostało uzupełnione w części podsumowującej badania i opisującej wynikające z nich wnioski.

Następnie autor rozprawy opisał swój dorobek naukowy (komentuję go w dalszej części recenzji) oraz przedstawił kopie oświadczeń współautorów publikacji stanowiących podstawę rozprawy. Całości dopełniają kopie czterech prac naukowych stanowiących główne osiągnięcia, które umieszczono wraz z materiałami dodatkowymi opisującym preparatykę oraz charakterystykę spektroskopową otrzymanych związków.

W pierwszej z opisanych prac (*Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3597-3600), która jest zasadniczo komunikatem, opisano syntezę rodziny borasilseskwioksanów otrzymanych w wyniku metatezy 4-winylofenyloborasilseskwioksanów (mono- i di-pochodnej) z winylowymi pochodnymi silylowymi. Jeden z testowanych związków borasilseskwioksanowych (związek **2**) był znany w literaturze, podczas, gdy drugi (związek **1**) jest związkiem oryginalnym. Reakcje metatezy były katalizowane katalizatorem Grubbsa pierwszej generacji, co pozwoliło otrzymać odpowiednie pochodne z dobrymi wydajnościami. Widać, że reakcje „pracują” dla teoretycznych stosunków molowych (1:1 lub 1:2), dając produkty metatezy z dobrymi wydajnościami. Jednak w przypadku difunkcyjnych borasilseskwioksanów (związek **2**; Tabela 1) wydajności są zasadniczo niższe i rodzi się pytanie, czy nie udałoby się uzyskać lepszych wyników (w sensie wydajności) stosując np. nadmiar winylosilanów (oczywiście rozumiem, że mogłaby zajść homometateza, ale np. powolne dodawanie związków winylosilylowych mogłoby prowadzić właśnie do wyższych wydajności). Ponadto, rozumiem, że były to pierwsze prace w tym obszarze, ale (i tu pytanie), czy nie warto było wypróbować większej liczby pochodnych winylosilylowych np. z różnej wielkości podstawnikami na atomie krzemu w celu sprawdzenia korelacji pomiędzy wydajnością, a zawadą steryczną. To samo można by sprawdzić w stosunku



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zb1.chem.uni.wroc.pl/>

do podstawników o różnych właściwościach elektronowych. Dostępność komercyjna winylowych pochodnych silanów jest wydaje mi się znaczna, a preparatyka (sądząc po zamieszczonym w dysertacji opisie) nie jest szczególnie skomplikowana, zatem, czy nie warto było rozszerzyć zakres badanych przekształceń, co mogłoby doprowadzić do opublikowania tych rezultatów jeszcze wyżej pokazując, że jest to generalne/ogólne przekształcenie. Proszę o komentarz w tej sprawie, bo być może nie do końca rozumiem ograniczenia tej reakcji wynikające z jakichś nie kojarzonych przeze mnie przyczyn. Czy mógłbym też poprosić o komentarz do widma MALDI-TOF MS dla związku 4.3? Różnica pomiędzy wartością obliczoną i teoretyczną wynosi ok. 16 Da, a to nie do końca koresponduje z masą Na^+ . Dodatkowo wydaje mi się, że w publikacjach lepiej jest podawać wartości obliczone dla mierzonych jonów, a nie dla jonów macierzystych, tak, aby wartości korespondowały ze sobą i można było szybko oszacować błąd, ale rozumiem, że nie wzbudziło to zastrzeżeń recenzentów, więc należy potraktować moją uwagę jako radę.

Widma NMR otrzymanych związków nie pozostawiają wątpliwości, że otrzymano docelowe związki, a ich czystość jest wysoka. Czy doktorant próbował krystalizować otrzymane pochodne?

Kolejna praca (*Molecules* **2021**, 26, 4107) prezentuje kontynuację opisanych wcześniej badań, przy czym tu opisano syntezę silseskwioxanowych estrów boronowych, które otrzymano w wyniku reakcji hydrosililowania winylowych pochodnych estrów boronowych za pomocą najpierw niesymetrycznego, posiadającego na jednym ramieniu grupę $-\text{OSiMe}_2\text{H}$, silseskwioxanu z klatką T_8 , a następnie przy wykorzystaniu silseskwioxanu symetrycznego posiadającego na wszystkich ramionach grupę $-\text{OSiMe}_2\text{H}$. W reakcji stosowano najbardziej efektywny w tego typu przekształceniach katalizator Karstedta, który w przypadku niesymetrycznego silseskwioxanu pozwolił uzyskiwać konwersje na poziomie $>99\%$ oraz zmienny stosunek produktów α do β , zwykle z przewagą produktu β (anty-Markownikow, co jest dość typowe



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zb1.chem.uni.wroc.pl/>

w reakcjach hydrosililowania). Także i w tym przypadku mam pytanie, czy prowadzono prace nad innymi pochodnymi (większa liczba przykładów), bo i w tym przypadku synteza nie jest specjalnie skomplikowana, a dostępność substratów jest znaczna, choć tutaj analiza produktów wydaje się być bardziej skomplikowana. Kolejne pytanie dotyczy tego, czy testowano inne katalizatory, a jeśli tak to jakie wyniki otrzymano.

W tej pracy ciekawy jest kontekst materiałowy. W pracy opisano badania termogravimetryczne otrzymanych związków i przedstawiono proponowany mechanizm ich termicznego rozkładu. To w mojej opinii ważne badania, bo - co opisano w dysertacji - silseskwioksany mają spory potencjał aplikacyjny i ich materiałowa charakterystyka jest ważna. Sugerowany mechanizm termicznego rozkładu wydaje się racjonalny, ale ciekawy jestem, czy pojawiły się w trakcie analizy jakieś alternatywne mechanizmy. Od razu dodaję, że mnie żaden do głowy nie przyszedł, ale nie poświęciłem temu zbyt dużo czasu i nie mam dostępu do całości wyników z których pewnie wiele nie znalazło się w publikacji.

Trzecia praca (*ChemPlusChem* **2023**, 8, e202200295) kontynuuje badania nad wykorzystaniem borasilseskwioksanów w syntezie chemicznej. W tej pracy użyto wyjściowych borasilseskwioksanów analogicznych jak w pierwszej z omawianych prac, ale tym razem zostały one wykorzystane w reakcjach hydrosililowania z użyciem różnych wodorosil(oks)anów. Także i tu (podobnie jak w pracy drugiej) jako katalizatora używano katalizatora Karstedta, co pozwalało uzyskiwać konwersję do 99%, choć w kilku przypadkach była ona niższa, a dla Et_3SiH nie obserwowano powstania oczekiwanych produktów. Ciekawym, zaobserwowanym efektem, była (opisana w literaturze) reakcja intramolekularnej redystrybucji grup alkoksylo- wych prowadząca do powstawania produktów ubocznych na skutek termicznego rozkładu trietoksylililowych pochodnych borasilseskwioksanów (ang. *back-biting*). Komplikowało to - co



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zb1.chem.uni.wroc.pl/>

oczywiste - powstałe mieszaniny, ale pozwoliło np. na wykrycie (nie jestem pewien czy wyizolowanie) cyklicznych struktur krzemoborowych.

Ostatnia praca (*Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 13960), kontynuując badania nad borasilsekwioksanami, otwiera niejako nowy obszar. Tutaj prace badawcze prowadzone są z wykorzystaniem fragmentu 4-etynylofenyloвого umiejscowionego na atomie boru, który dołączony jest do klatki silsekwioksanu. Otrzymano mono i di-podstawione pochodne tego typu i wykorzystano je w reakcjach hydrosililowania. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach użyto katalizatora Karstedta oraz podobnego zestawu wodorosil(oks)anów. W wyniku przeprowadzonych prób (bez optymalizacji, ale wydaje się, że działanie katalizatora Karstedta w tego typu reakcjach jest dobrze poznane) pozwoliło na otrzymanie odpowiednich pochodnych ze zwykle wysoką konwersją oraz zmienną selektywnością. Tutaj moje pytanie dotyczy reakcji następczych. Czy możliwe jest, aby nienasycone produkty monohydrosililowania mogły ulegać dalszej reakcji, podobnie do pochodnych winylowych? Czy obserwowano takie produkty?

W kolejnym etapie prac dokonano charakterystyki termicznej mono i dietynylofenyloborasilsekwioksanu. Uzyskane dane termogravimetryczne pokazały, że w drugim przypadku możliwe jest wytworzenie interesującej struktury polimerowej powstałej na skutek pęknięcia wiązania C(sp²)-C(sp) i eliminacji cząsteczki acetylenu.

Częściowo podsumowując, uzyskane wyniki oceniam od strony naukowej wysoko. W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano i scharakteryzowano bogatą rodzinę nowych pochodnych silsekwioksanów, z których wiele scharakteryzowano pod kątem właściwości materiałowych. Należy podkreślić, że borowe pochodne silsekwioksanów są wciąż stosunkowo rzadkie, więc badania należy uznać za nowatorskie. Lektura prac doktoranta pokazuje, że badania były prowadzone systematycznie, a opis uzyskanych wyników i opis syntez nie pozostawiają wątpliwości, co do uzyskanych wyników i ich interpretacji, a moje pytania są raczej



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zb1.chem.uni.wroc.pl/>

zadawane z ciekawości, bo prace są opublikowane, co oznacza, że wyniki zostały zaakceptowane przez recenzentów.

Cała dysertacja, o czym już pisano, to zbiór czterech wieloautorskich publikacji naukowych, w których (we wszystkich) doktorant jest pierwszym autorem. Wszystkie prace zostały opublikowane w dobrych czasopismach o istotnym współczynniku wpływu (sumaryczny IF = 16.451, średni IF = 4.113) w latach 2020-2023. W tym miejscu nie sposób nie skomentować pozostałego dorobku doktoranta, który jest imponujący jak na ten etap kariery i obejmuje współautorstwo w aż 15. publikacjach naukowych (poza omówionymi wyżej czterema będącymi podstawą rozprawy doktorskiej) oraz współautorski udział w trzech monografiach naukowych. Doktorant brał udział w kilkunastu krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych oraz odbył trzymiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Technicznym we Freiburgu, gdzie pracował pod opieką prof. Hermanna Ehricha. Ponadto mgr M. Frydrych jest współautorem dwóch krajowych zgłoszeń patentowych oraz zdobył doświadczenie praktyczne uczestnicząc w uruchomieniu produkcji przyłbic ochronnych. Na koniec warto wspomnieć, że doktorant pełnił funkcję wykonawcy w kilku projektach badawczych w tym w dedykowanym doktorantom projekcie Preludium, ale nie jest tu jasna (nie została opisana) rola doktoranta w tym projekcie (czy był to jego projekt?). Podsumowując, należy stwierdzić, że całość dokonań doktoranta jest naprawdę imponująca, co z pewnością ułatwi mu zdobycie doskonałego stażu podoktorskiego (jeśli taka jest jego intencja).

Konkludując ostatecznie, stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana rozprawa p. mgr. Miłosza Frydrycha spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom



prof. dr hab. Sławomir Szafert
Zespół Chemii Metaloorganicznej i Materiałów Funkcjonalnych
slawomir.szafert@uwr.edu.pl
tel: +48 71 375 71 22
www: <http://zb1.chem.uni.wroc.pl/>

doktorskim. Postawione cele pracy zostały bez wątpienia osiągnięte i wnoszę o dopuszczenie p. mgr. Miłosza Frydrycha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

prof. dr hab. Sławomir Szafert
(podpisane elektronicznie)