

Prof. dr hab. Julian Chojnowski

Łódź, 31 lipca 2018 roku

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Recenzja pracy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Beaty Dudziec

Podstawowe wiadomości o habilitantce

Dr Beata Dudziec ukończyła w roku 2004 studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu otrzymując dyplom magistra chemii. W tym samym roku rozpoczęła 4-ro-letnie studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM, gdzie obroniła w roku 2008 pracę doktorską p.t. „Sililujące sprzężanie alkinów z winylopodstawionymi związkami krzemu – nowa katalityczna metoda aktywacji wiązania spC-H”. Jej promotorem był Profesor dr hab. Bogdan Marciniak. Praca ta otrzymała nagrodę Prezesa Rady Ministrów oraz wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny chemii. Od roku 2008 habilitantka pracuje na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii UAM. W roku 2015 ukończyła roczne studia podyplomowe w Wyższej Szkole Bankowej w Poznaniu w ramach programu „Menadżer Projektu Badawczo-Rozwojowego dla Pracowników Naukowych”. W roku 2016 odbyła dwumiesięczny staż naukowy w Uniwersytecie Bayreuth (Niemcy) pracując z Profesorem R. Kempe w Instytucie Chemii Nieorganicznej II, Dziale Katalizatorów. 17. 04. 2018 r. dr Beata Dudziec wystąpiła z wnioskiem do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów Naukowych o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego na podstawie pracy p.t. „Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów jako prekursorów materiałów hybrydowych”. Jako jednostkę organizacyjną do przeprowadzenia tego postępowania wskazała Wydział Chemii UAM.

Ocena pracy habilitacyjnej dr Beaty Dudziec

Praca habilitacyjna dr Beaty Dudziec została opublikowana w ośmiu artykułach z prac badawczych (w tym jednym zamieszczonym jako rozdział w książce) i w artykule przeglądowym oraz w dwóch patentach. Wymienione artykuły zostały wydrukowane w bardzo dobrych czasopiśmie o międzynarodowym obiegu i wysokich współczynnikach oddziaływania IF. Tematyka pracy jest zwarta i obejmuje opracowanie oryginalnych wydajnych metod syntez nowych funkcjonalizowanych poliedrycznych silseskwioksanów oraz zbadanie reakcji tych związków. Reakcje te są skierowane w stronę syntez nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych zawierających poliedryczne silseskwioksany wbudowane w łańcuch lub przyłączone do łańcuchów polimerów organicznych.

Tematyka pracy jest niezwykle ważna dla rozwoju nowoczesnych materiałów. Poliedryczne oligosilsekwioksany są cząsteczkami o zamkniętej lub częściowo otwartej strukturze klatkowej nieorganicznego rdzenia zbudowanego z przemiennie ułożonych atomów krzemu i tlenu. Ich nanometryczne rozmiary predestynują je do roli nanoelementów w organicznych matrycach nanomateriałów hybrydowych. Zainteresowanie tymi materiałami jest olbrzymie i szybko rośnie ze względu na ich unikalne własności i szerokie możliwości zastosowania w różnych dziedzinach. Oligosilsekwioksany są przedmiotem prac badawczych przodujących zespołów naukowych na świecie, do których należy szkoła metaloorganiczna stworzona przez Profesora Bogdana Marcińca. Praca habilitantki wpisuje się w działalność tej szkoły.

Zainteresowania dr Beaty Dudziec koncentrowały się wokół syntez i funkcjonalizowania dwóch rodzajów poliedrycznych silsekwioksanów. Pierwszą grupą były związki o zamkniętej strukturze klatki zbliżonej do sześcianu oznaczanej symbolem T_8 . Natomiast drugą grupę stanowiły silsekwioksany double-decker (dwupokładowe) o rdzeniu, oznaczonym symbolem DDSQ, skonstruowanym z pierścieni usytuowanych w dwóch równoległych płaszczyznach. Związki T_8 są rodziną najczęściej syntetyzowanych i stosowanych oligosilsekwioksanów. Natomiast związki DDSQ były otrzymane stosunkowo niedawno i literatura na ich temat jest skromna. Głównie tym właśnie związkom poświęcona jest praca habilitantki.

Prace badawcze dr Beaty Dudziec cechuje spójność strategii zaplanowanych badań, których główny wątek zamykał się w trzech etapach. Najpierw były to syntezy poliedrycznych silsekwioksanów typu DDSQ i T_8 z grupami funkcyjnymi, które w drugim etapie były przekształcane w funkcje czyniące je monomerami w procesach prowadzących w trzecim etapie do makrocząsteczek o budowie organiczno-nieorganicznych hybryd. Badania te były tak zaplanowane, żeby synteza zarówno monomerów jak i procesy formowania makrocząsteczek były realizowane w wyniku reakcji odkrytych bądź rozwijanych w poznańskiej szkole naukowej stworzonej przez Profesora Marcińca.

Zastosowanie poliedrycznych silsekwioksanów w materiałach hybrydowych jest uwarunkowane wprowadzeniem do nich odpowiednich grup funkcyjnych. Celem pierwszej części pracy habilitantki były syntezy różnych związków T_8 i DDSQ z przyczepionymi do nich grupami funkcyjnymi. Wychodząc z otwartych klatek tetraoli DDSQ-4OH opracowała ona dwie oryginalne metody etapowej syntezy zamkniętych klatek DDSQ podstawionych dwiema grupami etynlodimetylosiloksanowymi w przeciwległych narożach. Opracowując podobne dwie metody otrzymała z silanotrioli otwartych klatek T_7 serię sześciu związków o budowie zamkniętych klatek T_8 podstawionych grupą etynlodimetylosiloksanową. Te nowe syntezy cechuje wysoka wydajność wszystkich etapów pozwalająca otrzymać produkt końcowy z sumarycznymi wydajnościami 84-97%. Habilitantka pokazała, że modyfikacja tych metod pozwala na przyczepienie do dwóch miejsc klatki DDSQ także innych grup organicznych, w tym grup funkcyjnych winylowej i allilowej oraz na generowanie reaktywnych grup SiH i SiCl. W tym ostatnim wypadku także na klatkach T_8 . Wykazała ona, że te nowe związki DDSQ występują w formach izomerycznych cis i trans, które można rozdzielić. Izolacja i oczyszczanie otrzymanych przez nią związków wymagały trudnych prac preparatywnych a ich identyfikacja zastosowania nowoczesnych metod badań strukturalnych,

w tym rentgenowskiej analizie strukturalnej. O aplikacyjnym znaczeniu tych związków świadczy, że stały się one przedmiotem dwóch patentów, w tym jednego amerykańskiego.

Część wysiłku badawczego dr Beaty Dudziec była poświęcona reakcjom grup funkcyjnych w otrzymanych przez nią poliedrycznych silseskwioksanach. Znaczna część z tych reakcji była skierowana w stronę generacji innych grup funkcyjnych w celu otrzymania prekursorów materiałów hybrydowych zawierających klatki DDSQ lub T₈. W tych syntezach habilitantka wykorzystwała trzy reakcje będące przedmiotem szczególnych zainteresowań zespołu badawczego Profesora Marciniaka. Były to hydrosililowanie, kometateza i sililujące sprzęganie. Niewątpliwie wykorzystywała ona szeroką wiedzę i doświadczenie przodującego w badaniach tych reakcji poznańskiego zespołu. Ta ostatnia z wymienionych reakcji okazała się szczególnie przydatna. Była ona odkryta przez Profesora Marciniaka i współpracowników. Jest to reakcja sprzęgania winylosilanów z olefinami katalizowana przez kompleksy rutenu i rodu a także irydu i kobaltu. W odróżnieniu od metatezy, która przebiega z rozerwaniem i reformacją wiązań olefinowych, w sililującym sprzęganiu pęka wiązanie krzem-węgiel w winylosilanie i węgiel-wodór w alkenie lub alkinie. W rezultacie powstaje nienasycony silan i wydziela się etylen. W odróżnieniu od klasycznej metatezy winylosilanu z alkenami podstawienie grupy sililowej może mieć miejsce do obu atomów wiązania olefinowego. Reakcja ta znalazła duże zastosowanie w syntezach nienasyconych związków krzemoorganicznych a analogiczne reakcje są także wykorzystywane w chemiach germanu i boru. Zastosowanie tej reakcji oraz reakcji hydrosililowania i kometatezy do wprowadzania grup funkcyjnych do silseskwioksanów DDSQ i T₈ przez habilitantkę znacznie rozwinęło chemię tych połączeń i zwiększyło zakres możliwości ich zastosowań.

Zwłaszcza opracowanie metod sprzęgającego sililowania i kometatezy do modyfikacji silseskwioksanów DDSQ podstawionych dwiema grupami sililowinyłowymi stworzyło habilitantce możliwości różnorodnego funkcjonalizowania klatek tych związków w dwóch ich miejscach. Przyczepiła ona w ten sposób do klatek DDSQ poprzez wiązanie olefinowe wiele grup organicznych alifatycznych i aromatycznych mogących spełniać różne funkcje. Niektóre z tych związków wykazują wysoką odporność termiczną i interesujące własności optyczne wskazujące na ich możliwości zastosowania w świecących diodach. Opracowane metody syntez są wydajne i selektywne, a otrzymane nowe związki zostały w wyczerpujący sposób scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych.

Reakcją stosowaną przez dr Beatę Dudziec w dalszym funkcjonalizowaniu jej poliedrycznych silseskwioksanów była także reakcja hydrosililowania. Zastosowała ją do dalszej modyfikacji klatek T₈ sfunkcjonalizowanych grupami sililoetynowymi. Hydrosililowanie tych grup różnymi hydrosilanami pozwoliło na syntezę serii nowych połączeń klatek T₈ z różnymi grupami alkenylodisililowymi. Przyłączenie hydrosilanu do terminalnego alkinu promowane katalizatorem Karstedta następowało w pozycję β i zachodziło stereoselektywnie dając głównie izomer E. Równie selektywnie ale zupełnie inaczej zachodziły reakcje pomiędzy tymi samymi reagentami katalizowane kompleksem rutenu promującym sililujące sprzęganie. Przyłączenie następowało głównie w pozycji α . Habilitantka wykazała więc, że stosując w tym samym układzie reagentów katalizator hydrosililowania lub katalizator sililującego sprzęgania można w selektywny sposób otrzymać różne produkty. Hydrosililowanie funkcji

alkinowej przyczepionej do klatki T₈ związkami zawierającymi dwie funkcje hydrosililowe pozwoliło habilitantce otrzymać bardzo ciekawą serię oligomerycznych związków zawierających klatki T₈ połączone łańcuchem heterokarbosilanowym zawierającym grupy alkenowe. Prowadząc w podobnych układach reakcje sililującego sprzęgania otrzymała ona oligomery izomeryczne do syntezowanych metodą hydrosililowania różniące się innym układem wiązań alkenowych.

Wielkie zainteresowanie poliedrycznymi silseskwioksanami związane jest z możliwością zastosowań tych związków do generacji organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Właśnie syntezы tych nowych silseskwioksanów opracowane przez dr Beatę Dudziec były skierowane w stronę tych materiałów. W tym celu przyczepiała ona do klatek grupy alkenowe i alkinowe czyniąc je substratami w syntezie polimerów lub w procesach ich modyfikacji. Grupy te mogły uczestniczyć w różnych procesach kopolimeryzacji wprowadzając klatki silseskwioksanowe do struktury polimeru. W zależności od liczby i rozmieszczenia grup funkcyjnych klatki mogły być zawieszane na łańcuchach polimeru lub wbudowywane w te łańcuchy. Mogły też one tworzyć punkty węzłowe sieci polimerowych, czego przykładem może być zastosowanie otrzymanego przez habilitantkę silseskwioksanu DDSQ sfunkcjonalizowanego czterema grupami alkenowymi do kopolimeryzacji z etylenem wykonanej w zespole Uniwersytetu Opolskiego.

Głównym kierunkiem badań nad generacją materiałów hybrydowych dr Beaty Dudziec były syntezы polimerów w procesach kopolimeryzacji addycyjnej jej związków z różnymi dienami z wykorzystaniem procesów hydrosililowania oraz kopolikondensacji z użyciem sililującego sprzęgania i kometatezy. Procesy te wzajemnie się uzupełniały. Na przykład habilitantka zastosowała proces sililującego sprzęgania divinylu podstawionych silseskwioksanów DDSQ z grupami metylowymi w sąsiedztwie winyli w kopolikondensacji z dienami, gdyż monomer ten nie jest aktywny w procesach kometatezy. Natomiast kometatezę z powodzeniem zastosowała w polimeryzacji analogu podstawionego grupami fenyłowymi. Komplementarne zastosowanie trzech wyżej wymienionych reakcji umożliwiło syntezę wielu nowych struktur polimerowych z wbudowanymi klatkami DDSQ w łańcuch makrocząsteczki. Szczególnie interesujące były polimery posiadające w łańcuchach chromoforowe grupy aromatyczne sprzężone z grupami alkenylowymi podłączonymi do klatek DDSQ. Stanowiły one organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe o bardzo wysokiej odporności termicznej i ciekawych własnościach optycznych. Te nowe materiały zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi. Były one także poddane szczegółowym badaniom własności termicznych i mechanicznych jak również badaniom morfologii i własności fizycznych ich powierzchni.

Praca habilitacyjna dr Beaty Dudziec jest wysoce oryginalna. Wprowadza ona nowe metody do syntez funkcjonalizowanych poliedrycznych silseskwioksanów i nową metodykę syntez polimerów. Plonem jej badań jest kilkadziesiąt nowych związków i szereg nowych kopolimerów i oligomerów. Stanowią one bardzo ciekawe materiały mające duży potencjał aplikacyjny zwłaszcza w optoelektronice.

Praca habilitacyjna dr Beaty Dudziec została opublikowana w prestiżowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania IF: Chemical European Journal, Dalton Transaction, Chemical Communication, New Journal of Chemistry, Journal of Polymer Science Part A, RSC Advances, Current Organic Chemistry i Applied Organometallic Chemistry, oraz jako rozdział w książce wydanej przez Elsevira pisany na zaproszenie redaktora. Wyniki pracy są także zawarte w patencie polskim i patencie amerykańskim. Chociaż publikacje i patenty są wieloautorskie, ale z charakteru pracy oraz z oświadczeń współautorów wynika, że strategia badań i koncepcje jej realizacji zawarte w recenzowanej rozprawie należą do habilitantki.

Praca habilitacyjna dr Beaty Dudziec obejmuje szeroki zakres oryginalnych badań, które były prowadzone na wysokim poziomie naukowym. Wyniki tych badań wnoszą duży wkład w rozwój nauki w dziedzinie chemii krzemorganicznej. Dostarczają one także nowej wiedzy ważnej dla rozwoju nauki o materiałach. Praca habilitacyjna dr Beaty Dudziec w pełni spełnia warunki stawiane rozprawom habilitacyjnym zawarte w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 roku, art. 16 i Rozporządzeniu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku. Składam więc wniosek o przyjęcie pracy habilitacyjnej dr Beaty Dudziec przez Komisję do Postępowania Habilitacyjnego dr Beaty Dudziec i przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Beaty Dudziec

Działalność naukowa Beaty Dudziec związana jest z Wydziałem Chemii UAM. Na tym Wydziale ukończyła z wyróżnieniem „Maxima Cum Laude” studia magisterskie w 2004 roku i realizowała w latach 2004-2008 studia doktoranckie. Już od 3-ego roku studiów magisterskich zaangażowała się w pracę naukową pod kierunkiem Profesora dr hab. Bogdana Marcińca wybitnego specjalisty w dziedzinach chemii krzemorganicznej i metaloorganicznej. W pierwszym okresie zajmowała się katalizą reakcji silanów. Największym jej osiągnięciem w tym okresie było odkrycie nowej reakcji sililującego sprzęgania winylosilanów z terminalnymi alkinami. Reakcja ta umożliwiła syntezę wielu nowych alkinosilanów. Osiągnięcie to było przedmiotem publikacji w prestiżowym czasopiśmie Angewandte Chemie International Edition oraz w bardzo dobrym czasopiśmie metaloorganicznym Organometallics. Było ono także przedmiotem jej pracy doktorskiej wyróżnionej nagrodami Prezesa Rady Ministrów, PTChem i Sigma-Aldrich.

Część wysiłku badawczego poświęciła także na badania podobnych reakcji prowadzących do syntez analogów germanowych alkinosilanów w wyniku nowej reakcji germylującego sprzęgania. Badania te zostały opublikowane w Organometallics i Journal of Organometallic Chemistry, a późniejsze badania procesów germylowania alkinów halogenogermanami w Dalton Transaction i European Journal of Inorganic Chemistry.

W okresie późniejszym habilitantka zainteresowała się oligosilseskwioksanami angażując się w badania modyfikacji polimerów zwłaszcza epoksydów i polipropylenu, które wpływały na poprawę własności termomechanicznych tych polimerów. Badania te dały jej impuls do

szerszego zainteresowania się syntezą poliedrycznych oligosilsekwioksanów. Część tych badań była przedmiotem recenzowanej pracy habilitacyjnej. Jednak szereg syntez nowych oligosilsekwioksanów zostało przez nią opracowanych poza pracą habilitacyjną. Przykładem może być jedna z ostatnich jej prac ogłoszona w Chemical Communications.

Habilitantka bardzo efektywnie wykorzystwała 2-miesięczny staż naukowy w Uniwersytecie Bayreuth współpracując ze znanym w świecie specjalistą w dziedzinie katalizy profesorem Kempem, nad syntezą piroli. Wyniki tych badań są opublikowane w prestiżowym czasopiśmie Angewandte Chemie Int. Ed.

W ostatnim okresie habilitantka prowadziła także badania nad kopolimeryzacją oligosilsekwioksanów z etylenem we współpracy ze specjalistami z Uniwersytetu Opolskiego. Wyniki tych badań są opublikowane w European Polymer Journal i będą opublikowane w artykułach przyjętych już do druku w Polymers i w Polymer Bulletin.

Dorobek naukowy dr Beaty Dudziec jest wielce wartościowy i bardzo obszerny. Jest ona współautorką 45 publikacji naukowych, z których 37 ukazało się po doktoracie. Z jej publikacji 39 zostało ogłoszonych w czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej. Są to czasopisma w większości o wysokiej wartości współczynnika IF (sumaryczny IF 128), wśród nich Angewandte Chemie Int. Ed. o IF 11.99 (2 publikacje), Chem. Commun. IF 6.32 (2 publikacje), Chem. Eur. J. IF 5.32. Ponadto jest współautorką dużego rozdziału w książce. O wysokiej aktywności publikatorskiej habilitantki świadczy, że 27 prac ogłosiła w ciągu 4 ostatnich lat. Jej prace są często cytowane. Liczba cytowań bez samocytowań wynosi 193 (W. o S.) i szybko rośnie (2.5 krotny wzrost w ciągu 2 lat). Liczbę tę należy ocenić jako wysoką biorąc pod uwagę, że przeciętny wiek jej publikacji jest około 4 lat. Liczba Hirscha dla jej prac wynosi 10 (W. o S.). Dr Beata Dudziec jest współautorką 16 patentów polskich i 6 międzynarodowych, co świadczy o wysokiej aplikacyjnej wartości i wielce oryginalnym charakterze jej dorobku naukowego, a wyniki jej badań były często przedstawiane na zjazdach naukowych. Wygłosiła ona 5 wykładów na międzynarodowych konferencjach, a jej wyniki były prezentowane w postaci kilkudziesięciu komunikatów i kilkudziesięciu posterów na zjazdach naukowych, głównie międzynarodowych. Dr. Beata Dudziec jest kierownikiem dwóch grantów Narodowego Centrum Nauki i była lub jest wykonawcą dziesięciu innych projektów naukowych.

Dr Beata Dudziec prowadziła intensywne badania naukowe pomimo pełnego zaangażowania w działania dydaktyczne na Wydziale Chemii UAM. Swoje pensum dydaktyczne 210-230 godzin wypełniała prowadząc seminaria i laboratoria z podstaw chemii nieorganicznej dla studentów I roku studiów, ćwiczenia laboratoryjne z syntezy nieorganicznej, chemii i technologii metaloorganicznej i ćwiczenia z chemii analitycznej. Ponadto była zaangażowana w zajęcia dodatkowe, z których wymienię zajęcia z języka angielskiego w chemii dla studentów w ramach projektu finansowanego przez Unię Europejską, opiekę nad studentami realizującymi indywidualny tok studiów i nad studentami przygotowującymi prace magisterskie. Była także redaktorem i współautorem skryptu z ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów. Nie można także zapomnieć o jej udziale w komitetach organizacyjnych dwóch

dużych międzynarodowych zjazdów naukowych – 8th European Silicon Days (Poznań 2016) i 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań 2005).

Dr Beata Dudziec jest bardzo aktywnym i twórczym pracownikiem naukowym. Wysoko oceniona przeze mnie jej rozprawa habilitacyjna oraz wartościowy i duży jej dorobek naukowy świadczą, że jest ona indywidualnością naukową. Potrafi znaleźć ważne dla rozwoju nauki problemy i umiejętnie je rozwiązać. Jestem w pełni przekonany, że dr Beata Dudziec powinna otrzymać stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych. Spełnia ona wszystkie kryteria zapisane w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 roku oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku. Składam więc wniosek do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i do Komisji do Postępowania Habilitacyjnego dr Beaty Dudziec powołanej przez Centralną Komisję do Spraw Stopni i Tytułów o dopuszczenie dr Beaty Dudziec do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Prof. dr hab. Julian Chojnowski