



90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112  
Centrala: (0-42) 680-32-00  
Dyrektor: (0-42) 680-32-18  
Z-ca Dyrektora ds. Naukowych: (0-42) 680-32-14  
Sekretariat Naukowy: (0-42) 680-32-32  
e-mail: snbmm@cbmm.lodz.pl



Dr hab. inż. Anna Kowalewska, prof. CBMiM PAN

Łódź, 25.05.2022

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych  
Polskiej Akademii Nauk  
Sienkiewicza 112  
90-363 Łódź  
[anko@cbmm.lodz.pl](mailto:anko@cbmm.lodz.pl)

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Anny Mituły  
pt. „*Polisiloksany modyfikowane funkcjonalizowanymi silseskwioksanami - synteza oraz charakterystyka*”

wykonanej pod kierunkiem Prof. UAM dr hab. Beaty Dudziec  
w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska dotyczy badań obejmujących zagadnienia związane z syntezą i analizą właściwości nowych hybrydowych materiałów uzyskanych poprzez połączenie poliedrycznych silseskwioksanów o różnorodnej budowie nieorganicznego rdzenia, w tym unikatowych struktur typu *double-decker* (DDSQ) oraz liniowych polisiloksanów.

Małocząsteczkowe poliedryczne oligosilseskwioksany o dobrze zdefiniowanym szkieletcie nieorganicznym otoczonym podstawnikami organicznymi (POSS) zyskały w ostatnich latach ogromne znaczenie ze względu na możliwość uzyskania z ich udziałem szeregu innowacyjnych materiałów o interesujących morfologiach i właściwościach. Wynika to z atrakcyjności strukturalnej POSS, która umożliwia precyzyjną modyfikację tych nanocząstek, w zależności od potrzeb i wybranych zastosowań. Dobrze znana jest również zdolność POSS do samoorganizacji, co może być wykorzystane w celu tworzenia zorganizowanych nanostruktur i makrocząstek. POSS mają dlatego ogromne znaczenie jako nanobudulec w chemii i inżynierii materiałowej, optoelektronice, medycynie i katalizie. W ostatnich latach monodispersyjne POSS są również szeroko stosowane jako składniki hybrydowych nanokompozytów polimerowych o ulepszonej stabilności termicznej, zwiększonej hydrofobowości oraz interesujących właściwościach mechanicznych, jak również jako komponenty samonaprawiających się materiałów polimerowych. Literatura przedmiotu dotycząca fizykochemii materiałów związanej z otrzymaniem i zastosowaniem POSS jest niezwykle obszerna, a liczba prac im poświęconych systematycznie rośnie. Pomimo to wciąż odkrywane są nowe drogi syntetyczne, na przykład poprzez dokonywanie modyfikacji w obszarze nieorganicznego rdzenia, pozwalające na nowatorskie podejście do możliwości zastosowania poliedrycznych silseskwioksanów.

Należy w tym miejscu podkreślić znaczące osiągnięcia w dziedzinie chemii poliedrycznych silseskwioksanów dokonane w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w zespole badawczym pana Profesora dr hab. Bogdana Marcińca, rozwijane także przez jego współpracowników. Grupa badawcza pani Profesor UAM dr hab. Beaty



Dudziec, która pełniła rolę Promotora i opiekuna naukowego pani mgr Katarzyny Mituły, specjalizuje się w syntezie materiałów makrocząsteczkowych uzyskiwanych na bazie poliedrycznych silseskwioxanów o strukturze typu *double-decker*. DDSQ charakteryzują się unikalną, otwartą strukturą klatkowego rdzenia, zbudowanego z dwu pierścieni cyklo(fenylosiloksanowych) położonych w równoległych płaszczyznach i połączonych mostkami tlenowymi. Odpowiednia funkcjonalizacja pozwala na wprowadzenie pomiędzy „piętra” DDSQ dodatkowych łączników krzemoorganicznych, które mogą być następnie wiązane z reaktywnymi podstawnikami. Dzięki temu możliwe jest ich dalsze przekształcanie, w tym udział w procesach polimeryzacyjnych. Nowe materiały hybrydowe oparte na DDSQ mogą wykazywać bardzo interesujące i pożądane właściwości fizykochemiczne, w związku z czym chemia tej grupy silseskwioxanów jest ważnym problemem badawczym o dużym znaczeniu aplikacyjnym. DDSQ są jednak relatywnie mało zbadaną grupą struktur należących do rodziny silseskwioxanów. W ten obszar tematyczny wpisują się prace prowadzone przez panią mgr Katarzynę Mitułę.

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska jest Przewodnikiem napisanym w języku polskim do spójnego tematycznie zbioru sześciu oryginalnych prac, które uzyskały pozytywną ocenę po wymagającym procesie recenzji i zostały opublikowane w języku angielskim w renomowanych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, umieszczonych w bazie *Journal Citation Reports*:

1. *Chemical Communications*, 2017, 53, 10370-10373
2. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018, 28, 500-507
3. *Polymers*, 2020, 12 (5), 1063
4. *Materials*, 2020, 13 (21), 4784
5. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9, 379-390
6. *European Polymer Journal*, 2022, 171, 111191

Sumaryczny współczynnik cytawalności tych prac wynosi 28,884 (wg danych z roku 2020). O ich wysokim poziomie merytorycznym i wpisywaniu się ich tematyki w aktualne trendy badawcze świadczy uzyskanie 36 cytowań (28 bez autocytowań) wg bazy Scopus w dniu 24.05.2022.

Tematyka prac doświadczalnych opisanych w Komentarze oraz cyklu sześciu publikacji, stanowiąc aktualny temat rozważań naukowych, jest jednocześnie ściśle związana z problematyką badawczą realizowaną w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Dysertacja zawiera wyniki badań uzyskanych w ramach projektów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki: PRELUDIUM 14 (grant nr 2017/27/N/ST5/00175), OPUS (grant nr 2021/41/B/ST5/02028, 2016/23/B/ST5/00201 i 2012/07/B/ST5/03042), SONATA (grant nr 2012/05/D/ST5/03348) i ETIUDA 8 (grant nr 2020/36/T/ST5/00072); oraz programów PBS (grant nr PBS3/A1/16/2015) i POWER (grant nr POWR.03.02.00-00-I023/17 - współfinansowany przez Unię Europejską za pośrednictwem Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój) finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Z projektami tymi powiązane były zagraniczne staże naukowe Doktorantki w Uniwersytecie w Namur (Belgia) i Uniwersytecie Michigan (USA).

Przewodnik poprzedzony jest stroną tytułową, wykazem stosowanych skrótów oraz streszczeniem (w języku polskim i języku angielskim), po których następuje wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Zawiera on również ankietę dorobku naukowego przedstawiającego listę osiągnięć Doktorantki (w tym pozostałe publikacje, nagrody i wyróżnienia oraz







podsumowanie Jej udziału w konferencjach i projektach naukowych). Właściwa część rozprawy rozpoczyna się wprowadzeniem literaturowym dotyczącym hybrydowych związków krzemooorganicznych z grupy silseskwioksanów. Obejmuje ono charakterystykę poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów o różnej budowie rdzenia, metody ich funkcjonalizacji (ze szczególnym uwzględnieniem syntez w warunkach katalizy metaloorganicznej) oraz zastosowania POSS do modyfikacji polimerów. Doktorantka przedstawiła również zarys charakterystycznych właściwości polisiloksanów, możliwości ich funkcjonalizacji a także główne obszary zastosowań. Przedyskutowała również nieliczne istniejące doniesienia literaturowe na temat hybrydowych materiałów łączących silseskwioksany i polisiloksany, podkreślając unikatowy aspekt wykorzystania układów typu DDSQ w modyfikacji polisiloksanów. W dalszej kolejności przedstawiony jest komentarz do uzyskanych rezultatów, podsumowanie i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Przewodnik kończy lista odnośników do cytowanej literatury, na którą składa się 168 pozycji, ściśle związanych z tematyką przedmiotu rozprawy. Przedruk artykułów, składających się na przedstawioną rozprawę doktorską, uzupełniają oświadczenia Autorki dysertacji, Promotora – pani Profesor Beaty Dudziec oraz pozostałych współautorów na temat ich merytorycznego wkładu w powstanie danej pracy. Ocena rzeczywistego wkładu Doktorantki w powstanie poszczególnych publikacji na podstawie analizy przedstawionych dokumentów pozwala mi jednoznacznie stwierdzić, że udział pani mgr Katarzyny Mituły w pracach eksperymentalnych oraz interpretacji uzyskanych wyników był wiodący. Podkreślić należy również współudział Doktorantki w tworzeniu manuskryptów publikacji, w których przeważającej większości (5 z 6) jest pierwszym autorem.

Celem badawczym określonym w dysertacji powierzanej mi do recenzji, było poszukiwanie jak najbardziej efektywnych metod otrzymywania nowych, makrocząsteczkowych materiałów hybrydowych łączących poliedryczne struktury silseskwioksanowe i polisiloksany, oraz zbadanie ich charakterystycznych właściwości. Lektura Przewodnika oraz oryginalnych artykułów naukowych pozwala mi potwierdzić pełną realizację tych zamierzeń. Pani mgr Katarzyna Mituła przedstawiła w jasny sposób koncepcję dwuetapowych badań, prowadzących do wyznaczonego celu. Obejmowały one po pierwsze opracowanie selektywnych i efektywnych metod syntez nowych alkenylofunkcyjnych silseskwioksanów, różniących się ilością oraz rodzajem grup funkcyjnych a także budową nieorganicznego rdzenia silseskwioksanowego (otwarta klatka  $T_7$  oraz *double-decker*). Zróżnicowanie to dotyczyło zarówno reaktywnych podstawników, czyli grup alkenylowych różniących się długością łańcucha (od ugrupowania winylowego do dek-9-enyloвого) jak i inertnych. W ramach badań zawartych w dysertacji Doktorantka uzyskała szeroką gamę silseskwioksanowych pochodnych i dokonała ich pełnej charakterystyki strukturalnej za pomocą komplementarnych technik spektroskopowych ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR) i spektrometrycznych (ESI MS oraz MALDI-TOF MS). Ponadto, zsyntetyzowane związki chemiczne zostały poddane analizie termicznej. Otrzymane wyniki wykazały zależność termostabilności badanych silseskwioksanów od ich budowy strukturalnej.

Należy podkreślić, że opracowanie metod pozwalających na wprowadzenie większej ilości reaktywnych grup organicznych do struktur poliedrycznych silseskwioksanów, w tym poprzez modyfikację oligomerów o budowie DDSQ i uzyskanie tetra- i di(alkenylo)funkcyjnych silseskwioksanów typu *double-decker*, jest niezwykle cenne z uwagi na znaczące poszerzenie możliwości aplikacyjnych makrocząsteczek tego rodzaju. W ramach przygotowań swojej dysertacji Doktorantka podjęła również prace dotyczące syntezy i zastosowania trójfunkcyjnych pochodnych poliedrycznych silseskwioksanów, przygotowanych poprzez modyfikację silseskwioksanów typu  $T_7$ .

A



Pozwoliło to na uzyskanie dobrze zdefiniowanych, hybrydowych małowielko cząsteczkowych silseskwioxanów typu „cząstek Janusa”. Uzyskanie strukturalnej kierunkowości w układach typu POSS jest niezwykle ważne ze względu na możliwości syntezy nowych materiałów o budowie hierarchicznej. Ponadto wyizolowanie czystych pochodnych oznaczonych symbolami SQ-T1d, SQ-Td1d oraz SQ-Dm2d dało szansę na ustalenie po raz pierwszy struktur krystalograficznych tego typu związków za pomocą rentgenografii strukturalnej. Umożliwiło to dokonanie następnie korelacji pomiędzy rozpuszczalnością, energią upakowania i temperaturą topnienia układów SQ-T1d oraz SQ-Td1d. Z tych względów badania wykonane w ramach pracy doktorskiej przez panią mgr Katarzynę Mitułę należy uznać za mające cechy pionierskie.

W celu wyselekcjonowania najbardziej efektywnej ścieżki syntetycznej prowadzącej do uzyskania di- oraz tetra(alkenylo)funkcyjnych silseskwioxanów typu *double-decker*, jak również tri(alkenylo)funkcyjnych silseskwioxanów o strukturze otwartej klatki, zastosowano dwie alternatywne metody: hydrolityczną kondensację poliedrycznych silseskwioxano-oli z użyciem sfunkcjonalizowanych mono i dichlorosilanów oraz reakcję hydrosililowania symetrycznych olefin za pomocą odpowiednich wodorofunkcyjnych silseskwioxanowych prekursorów. Optymalizacja warunków prowadzenia tych reakcji umożliwiła Doktorantce wykonanie selektywnych syntez nowych alkenylofunkcyjnych silseskwioxanów. Komercyjna dostępność tetrasilanolu o strukturze *double-decker* (DDSQ-4OH) pozwoliła na zaplanowanie eksperymentów w celu uzyskania odpowiednich pochodnych na drodze reakcji hydrolitycznej kondensacji. Nie było to jednak łatwe zadanie ze względu na dodatkową konieczność syntezy niezbędnych substratów. Aby móc zsyntetyzować zaprojektowane struktury silseskwioxanowe Doktorantka musiała podjąć działania prowadzące do otrzymania potrzebnych chlorosilanów: chloro(heks-5-enylo)dimetylosilanu i chloro(dek-9-enylo)dimetylosilanu oraz dichloro(heks-5-enylo)metylosilanu i dichloro(dek-9-enylo)metylosilanu. Co więcej, Doktorantka musiała pokonać pewne wyzwania natury interpretacyjnej. Aby wyjaśnić możliwe przyczyny powstawania produktów DDSQ o nieoczekiwanej strukturze, które nigdy wcześniej nie były opisane w literaturze, konieczne było przeprowadzenie analizy mechanizmu reakcji hydrolitycznej kondensacji DDSQ-4OH z allilochlorosilanem.

Doktorantka przeprowadziła równoległe badania nad reakcjami hydrosililowania 1,5-hexadienu oraz 1,9-dekadienu za pomocą wodorofunkcyjnych silseskwioxanów o różnej budowie nieorganicznego szkieletu. Na tej drodze opracowano efektywne protokoły otrzymywania szerokiej gamy związków hybrydowych dobierając optymalne warunki prowadzenia reakcji i odpowiedni katalizator przemiany, co było istotnym zagadnieniem poruszonym w pracy. Wybrana przez Doktorantkę metoda funkcjonalizacji, bazująca na reakcji addycji grup Si-H do wiązań alkenylowych w strukturach silseskwioxanowych, jest bardzo atrakcyjną drogą modyfikacji związków krzemooorganicznych, o dużym znaczeniu aplikacyjnym. Nie jest ona obciążona niedogodnościami częstymi w przypadku przekształceń grup funkcyjnych z wykorzystaniem reakcji postawienia nukleofilowego, które mogą prowadzić do uzyskania mieszaniny produktów o różnym stopniu podstawienia i statystycznym składzie. Co więcej, możliwe są wówczas także przekształcenia wiązań siloksanowych w obrębie struktur nieorganicznych, prowadzące do powstawania mieszanin produktów różniących się dodatkowo wielkością poliedrycznego rdzenia.

Dzięki odmiennej budowie alkenylo-funkcyjnych silseskwioxanów, a także różnej ilości grup funkcyjnych, możliwe było ich wykorzystanie w następnym etapie zaplanowanych prac do szczepienia na polisiloksanach (monofunkcyjne silseskwioxany) oraz sieciowania polisiloksanów (dwufunkcyjne





silseskwiksany typu *double-decker*) na drodze reakcji hydrosililowania katalizowanej za pomocą wysoce selektywnych kompleksów platyny. Wybrane alkenylo-pochodne zostały użyte do modyfikacji dwóch rodzajów liniowych polisiloksanów, różniących się zawartością reaktywnego ugrupowania Si-H. Pani mgr Katarzyna Mituła przeprowadziła również badania, które doprowadziły do określenia optymalnych warunków prowadzenia tych procesów. Dokonano pełnej charakterystyki kinetycznej tych reakcji oraz ich selektywności. Dotyczyło to również doboru najbardziej aktywnego katalizatora reakcji addycji grup Si-H do grup alkenylowych. Doktorantka dokonała ponadto wyznaczenia stopnia konwersji substratów i rzeczywistych czasów prowadzenia reakcji hydrosililowania, jak również oszacowała selektywność procesu, wyodrębniając uboczne produkty reakcji dehydrogenującego sililowania oraz izomeryzacji wiązania C=C w wybranych układach. Pozwoliło to na określenie zależności pomiędzy strukturą modyfikatora silseskwiksanowego a jego reaktywnością. Dokonując tego Doktorantka uzyskała narzędzia pozwalające na analizę wpływu różnych aspektów strukturalnych użytych silseskwiksanów na właściwości fizykochemiczne dwóch otrzymanych typów materiałów polimerowych. Hybrydy polisiloksanowo-silseskwiksanowe będące przedmiotem dysertacji zostały również poddane pełnej charakterystyce, potwierdzającej ich morfologię. Ponadto Doktorantka wyznaczyła zawartość żelu i stopnia pęcznienia uzyskanych usieciowanych materiałów, które wykazały wysokie wartości sorpcyjne, oraz dokonała oszacowania ich stabilności termicznej. Zarówno w powietrzu jak i w atmosferze azotu hybrydowe materiały polisiloksanowo-silseskwiksanowe okazały się być niezwykle odporne termicznie, wykazując 5% ubytek masy w czasie ogrzewania dopiero w temperaturach wyższych niż 400 °C.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pani mgr Katarzyny Anny Mituły zawiera oryginalne wyniki naukowe oraz stanowi cenny wkład w badania nad nowymi materiałami hybrydowymi. Zaproponowany zakres badań i tematyka, jak również interpretacja wyników badań eksperymentalnych, są spójne. Wykonane i opisane w dysertacji prace miały charakter poznawczy i wniosły znaczący element nowości poprzez rozwinięcie metod syntetycznych w obszarze chemii materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem oceny różnych dróg otrzymywania szeregu nowych alkenylo-pochodnych oligomerów z grupy poliedrycznych silseskwiksanów i ich hydrosililowania za pomocą wodorofunkcyjnych polisiloksanów. Wskazano także potencjalne możliwości aplikacyjne uzyskanych oligomerów i polimerów krzemooorganicznych.

Wyniki prac Doktorantki nie tylko dostarczyły protokołów syntez nowych silseskwiksanów. Przeanalizowano również wpływ różnych aspektów strukturalnych tych molekuł na przebieg syntez oraz właściwości uzyskanych produktów. Jest to bardzo istotnym uzupełnieniem literatury naukowej w obszarze materiałów hybrydowych, w tym precyzyjnego projektowania struktur zaawansowanych materiałów o pożądanym właściwościach. Pochodne krzemooorganiczne opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej, w większości nieznane wcześniej w literaturze (zarówno końcowe produkty jak i pomocnicze związki chemiczne pełniące rolę substratów), a także dane dotyczące optymalizacji warunków ich syntez i metod izolacji, są niezwykle cenne i mogą być bazą wiedzy oraz inspiracją dla innych badaczy zajmujących się tą dziedziną chemii materiałów. Należy podkreślić, że opisane w Przewodniku alkenylo-funkcyjne silseskwiksany charakteryzują się ściśle zdefiniowaną budową molekularną, a obecność reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia ich dalszą różnorodną funkcjonalizację.

Z racji mojej roli recenzenta muszę jednak wymienić kilka uwag oraz zadać pytania, które nasuwają się po lekturze przewodnika. Chciałabym jednak podkreślić, że nie mają one zasadniczego



znaczenia dla mojej pozytywnej oceny rozprawy, jak również wybranego przez panią mgr Katarzynę Mitulę sposobu prezentacji tez i wyników. Autorka wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy naukowej na wysokim poziomie, dokonując właściwego doboru technik analitycznych i wyciągając odpowiednie wnioski. Należy też wspomnieć o bardzo starannym przygotowaniu Przewodnika. Proszę jednak Doktorantkę o komentarz do poniższych zagadnień:

- Znane jest wykorzystanie POSS i DDSQ jako segmentów łańcucha głównego lub grup bocznych w kopolimerach mających właściwości samo-regeneracyjne. Wynika to z agregacji poliedrycznych silseskwioksanów w matrycach i tworzenia nanodomów, które stają się węzłami fizycznych sieci polimerowych, w tym na przykład elastomerów posiadających pamięć kształtu. Czy w przypadku materiałów oznaczonych w dysertacji jako 1-4-DDSQ@PS1 i 1-4-DDSQ@PS2 zaobserwowano, lub czy można spodziewać się wystąpienia podobnych zjawisk?
- Czy w przypadku powstawania struktur typu SQ-Td1d należy rzeczywiście mówić o wewnątrzcząsteczkowej reorganizacji rdzenia silseskwioksanu (w domyślnym znaczeniu rozrywania, a następnie tworzenia zupełnie nowych wiązań siloksanowych)? Schemat 14 oraz przedstawiona przez Autorkę dyskusja badanych zjawisk sugerują, że wynika to ze statystycznie możliwego wariantu powstawania dwupodstawionego produktu z grupami funkcyjnymi przyłączonymi do sąsiednich atomów krzemu i wewnętrznej kondensacji pozostałych dwóch grup silanolowych. Na taką możliwość wskazuje też tworzenie kolejnego produktu ubocznego – oktafenylooktasilseskwioksanu. Niezależnie od mechanizmu tworzenia cząsteczki SQ-Td1d, należy podkreślić ciekawą i niespotykaną budowę tej pochodnej.
- Porównując wartości Td 5% i Td 10% stwierdzono, że odporność termiczna sieciowanych materiałów hybrydowych maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego obecnego między łańcuchem polisiloksanu a jednostką DDSQ (szczególnie w atmosferze azotu), co słusznie wyjaśniono zwiększoną zawartością fazy organicznej (str. 56). Dlaczego wobec tego szereg odporności termicznej silseskwioksanów przedstawionych w Tabeli 3 jest inny, a na dodatek jest różny w atmosferze azotu i w powietrza?
- W opisie badań FTIR procesu hydrolytycznej kondensacji wspomniano o zaniku drgań rozciągających wiązań SiOH ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ). Jest to bardzo szeroki sygnał, często nakładający się z drganiami innych grup hydroksylowych. W widmach DDS-4OH widoczne jest również wyraźne pasmo drgań zginających SiOH przy około  $950\text{ cm}^{-1}$ . Wydaje się, że w celu pełnego opisu przemiany warto byłoby zwrócić uwagę również na zanik tych drgań.
- Muszę niestety zwrócić uwagę na niepotrzebne stosowanie anglicyzmów. W przypadku nazwy „double-decker” jest to w pełni uzasadnione z uwagi na brak w języku polskim właściwego odpowiednika. Jednak w innych przypadkach warto byłoby użyć polskich określeń („rysunek” zamiast „figura”, „łącznik” zamiast „linker”, „sieciowanie” zamiast „cross-linking” czy też np. „szczępienie POSS na łańcuchach polisiloksanowych” zamiast „proces graftingu”).
- Znalazłam również kilka drobnych błędów edycyjnych. Na przykład, na str. 23 wymieniane są katalizatory platynowe, w tym katalizator Speiera oraz dodatkowo kwas chloroplatynowy. Muszę natomiast podkreślić, że moim zdaniem Przewodnik jest nie tylko ciekawy merytorycznie, ale również dopracowany od strony wizualnej.







Oceniając bardzo pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska pani mgr Katarzyny Anny Mituły, zatytułowana „*Polisiloksany modyfikowane funkcjonalizowanymi silseskwioxsanami - synteza oraz charakterystyka*” spełnia wszystkie wymagania i warunki określone w art. 187 ust. 1-2 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (tekst jedn. Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnosząc do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pani mgr Katarzyny Anny Mituły do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedstawionej dysertacji oraz dorobek publikacyjny i naukowy Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Katarzyny Anny Mituły. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam nowatorskim charakterem pracy. Tematyka badawcza jest związana z ciągle jeszcze mało poznaną grupą silseskwioxsanów typu *double-decker*, w tym hybrydowych materiałów makrocząsteczkowych uzyskanych z ich udziałem. Przygotowując swą pracę doktorską pani mgr Katarzyna Mituła wykonała olbrzymią pracę syntetyczną i uzyskała obszerną bibliotekę nowych pochodnych silseskwioxsanowych. Różniły się one nie tylko strukturą nieorganicznego rdzenia, ale także ilością i rodzajem podstawników tworzących organiczną sferę zewnętrzną. Autorka rozprawy nie poprzestała na zaproponowaniu tylko jednej metody prowadzącej do otrzymania zaprojektowanych pochodnych. Dążąc do jak najlepszego i najpełniejszego wykonania postawionych zadań badawczych podjęła się porównania dwóch alternatywnych dróg syntetycznych i oszacowała wady i zalety każdego z tych podejść. Ponadto każda z tych poliedrycznych molekuł była uzyskana w wieloetapowych ciągach reakcyjnych. Trzeba też podkreślić fakt podjęcia się przez Doktorantkę odważnych działań eksperymentalnych, które wymagały przygotowania oraz wyodrębnienia trudnych do uzyskania i często bardzo reaktywnych produktów pośrednich, użytych jako substraty w kolejnych etapach. A przecież synteza alkenylofunkcyjnych poliedrycznych silseskwioxsanów była tylko „wstępem” do przygotowania docelowych materiałów hybrydowych, czyli polisiloksanów szczepionych POSS oraz sieciowanych za pomocą DDSQ. Oszacowanie kinetyki przebiegu procesów sieciowania jest bardzo trudne, jednak Autorce recenzowanej rozprawy znakomicie się to udało. Poświęciła również czas na analizę prawdopodobnego przebiegu reakcji ubocznych aby móc zaproponować mechanizm wyjaśniający powstawanie nieoczekiwanych produktów o specyficznej budowie.

Oprócz opracowania wydajnych syntez, Doktorantka wykonała także drobiazgową analizę spektroskopową uzyskanych materiałów, pochylając się nawet nad produktami ubocznymi, które powstawały w bardzo niewielkich ilościach. Dzięki temu mogła określić selektywność i efektywność prowadzonych reakcji. Wykazała się przy tym znajomością mechanizmów zarówno hydrolitycznej kondensacji jak również procesu hydrosililowania. Dokonała też oszacowania charakterystycznych właściwości uzyskanych materiałów – alkenylo pochodnych silseskwioxsanów jak również układów makrocząsteczkowych silseskwioxsanowo-polisiloksanowych. Z całą pewnością w trakcie swej pracy nad rozwiązywaniem postawionych problemów badawczych mogła liczyć na pomoc pani Promotor i współpracowników. Nie zmniejsza to jednak znaczenia jej pracy i odczuwalnego entuzjazmu Doktorantki w trakcie przygody naukowej prowadzącej do uzyskania doktoratu. Alkenylo pochodne silseskwioxsany o różnorodnej budowie rdzeni mogą być bardzo interesującymi prekursorami wielu nowych struktur makrocząsteczkowych. Mogą też znaleźć zastosowanie w syntezie inteligentnych materiałów polimerowych. Dlatego zarówno opracowane przez Doktorantkę protokoły syntetyczne, jak i wyniki szczegółowych analiz spektroskopowych mogą stanowić znakomitą bazę danych nie tylko dla



badaczy zajmujących się chemią związków krzemoorganicznych, ale też olbrzymiego grona naukowców związanych z szeroko pojętą dziedziną inżynierii materiałowej.

Wart podkreślenia jest również fakt przedstawienia wyników badań uzyskanych przez Doktorantkę w aż sześciu publikacjach zamieszczonych w bardzo dobrych czasopismach z listy *JCR*, o wysokich współczynnikach oddziaływania. Jest to znakomity dorobek publikacyjny na tym etapie kariery naukowej. Należy również wspomnieć, że oprócz prac stanowiących podstawę pracy doktorskiej, pani mgr Katarzyna Mituła jest współautorką siedmiu innych, równie ważnych naukowo i dotyczących chemii materiałów silseskwioxanowych, nie wchodzących w skład dysertacji. Według bazy Scopus w dniu 24.05.2022 jest ona w sumie współautorką 13 publikacji naukowych, a jej wskaźnik H wynosi 6. Świadczy to o Jej zaangażowaniu oraz umiejętności pracy zespołowej, jak również o docenieniu przez innych badaczy wkładu tak młodego pracownika naukowego w całość wspólnych badań. Doktorantka zdobyła również cenne doświadczenia w trakcie staży zagranicznych, co z pewnością wpłynęło na ukształtowanie jej zainteresowań badawczych i będzie procentować w przyszłości. Nie bez znaczenia jest także Jej aktywny udział w konferencjach naukowych. W związku ze swą działalnością naukową pani mgr Katarzyna Mituła została laureatką wielu ważnych nagród.

Z poważaniem,