

Wrocław, 08-05-2022

prof. dr hab. Sławomir Szafert

tel: +48 (71) 375 71 22

e-mail: slawomir.szafert@chem.uni.wroc.pl

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Katarzyny Mituły

pt. „Polisiloksany modyfikowane funkcjonalizowanymi silseskwioksanami - synteza oraz charakterystyka”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Katarzyny Mituły zatytułowana „Polisiloksany modyfikowane funkcjonalizowanymi silseskwioksanami - synteza oraz charakterystyka” została wykonana pod kierunkiem prof. UAM dr. hab. Beaty Dudziec na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Rozprawa jest dopuszczonym przez ustawę (art. 187 punkt 3. ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) zbiorem opublikowanych i powiązanych tematycznie prac naukowych. W skład poddanej tu ocenie rozprawy wchodzi sześć kilku(wielu)autorskich (od trzech do dziewięciu autorów) publikacji, którym towarzyszy stosunkowo obszerne, liczące pięćdziesiąt trzy strony podsumowanie uzyskanych wyników opatrzone stosowną grafiką oraz dużą liczbą odnośników literaturowych (168 pozycji).

Podsumowanie, czy raczej przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę, składa się z kilku rozdziałów z których pierwszy stanowi stosunkowo zwarty wstęp, wprowadzający czytelnika w eksplorowane przez doktorantkę obszary chemii, które rozpięte są - z grubsza rzecz ujmując - pomiędzy chemią syntetyczną i chemią materiałów. Jest to fragment napisany bardzo starannie (bardzo nieliczne błędy gramatyczne lub literowe), i zawiera wszystkie ważne dla oceniającego/czytającego elementy. Jedną z moich uwag do tej części pracy dotyczy tego, że mam zawsze trochę kłopotów ze zrozumieniem - użytego także i tu - stwierdzenia „zaawansowane materiały”. Niby oczywiście intuicyjnie rozumiem sens

tego stwierdzenia, ale zawsze zastanawiam się czego to zaawansowanie dotyczy: ich zaawansowanej syntezy, czy zaawansowanych zastosowań, czy może „skomplikowania strukturalnego”? Oczywiście moje - nazwę to semantyczne wahania - nie mają wielkiego znaczenia, ale zawsze sugeruję studentom i doktorantom, aby nie stosowali takich niedookreślonych pojęć (choć trzeba przyznać, że to jest powszechnie stosowane) lub w następnych zdaniach wyjaśniali - kolokwialnie mówiąc - „o co chodzi”. Moje dwa inne pytania/komentarze do tej części to (1): Czy silsekwioksany typu *double-decker* posiadają niereaktywne podstawniki w postaci grupy fenylovej z założenia, czy tylko takie są znane (strona 21; linie 8-10 od góry)? i (2): Wydaje mi się, że *grafting* (patrz strona 22; linia 6 ponad Schematem 4 oraz opis jednego z rysunków na Schemacie 4) oznacza bardziej szczepienie (od: szczepić), a mniej szczipanie (od: szczipać np. ze sobą). Kolejna drobna uwaga językowa jest taka, że w mojej opinii, użycie słowa „figura” do opisu grafiki jest niezbyt fortunna i chyba lepiej byłoby użyć pospolitego, polskiego słowa „rysunek”. I choć jestem zwolennikiem wprowadzania do naszego języka nowych sformułowań to słowo „figura” jest już w języku polskim obecne i oznacza zgoła coś innego, choć zgodzę się, że jakoś znaczeniowo zbliżonego.

Kolejny fragment podsumowania to określenie celów pracy. To w mojej opinii ważna część pracy, bo jej cele nie zawsze jest łatwo w sposób jednoznaczny wyłuskać z opublikowanych prac naukowych *de facto* stanowiących rozprawę. Cele te są w mojej opinii ambitne i jasno określone i nie można mieć wątpliwości - po przeczytaniu rozprawy - że zostały one w pełni zrealizowane. Doktorantka opis celów pracy opatrzyła dodatkowo bardzo użytecznym schematem, który elegancko pokazuje przyjęte podczas badań strategie syntetyczne.

Kolejna część tekstu to opis i dyskusja uzyskanych wyników. Jest to najobszerniejszy fragment, w zasadzie streszczający opublikowane prace i podkreślający wkład pracy autorki (prace obejmują bardziej obszerny zakres prac, dlatego opis w połączeniu z treścią oświadczeń autorów pozwala się łatwo zorientować, co do wkładu pracy własnej

doktorantki). Jest bardzo dobrze zorganizowany tekst tzn. doktorantka prezentuje wyniki pracy po pracy stosując logiczną kolejność (niekompatybilną z chronologią publikacyjną), co jest bardzo wygodne dla czytelnika. W pierwszej kolejności omówiono prace opisujące syntezę sileseskwioksanowych architektur klatkowych, które następnie zostały użyte do modyfikacji liniowych polisiloksanów.

W pierwszej z opisanych prac (*Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10370-10373) opisano syntezę krzemowych pochodnych typu *double-decker* zawierających cztery podstawniki alkenylove. W związku z tym, że pierwotnie zaplanowane podejście syntetyczne wykorzystujące - jak pisze autorka - hydrolytyczną kondensację (czy aby na pewno?) nie było efektywne dla wszystkich zaplanowanych układów, udało się rozwiązać ten problem syntetyczny przy wykorzystaniu alternatywnego podejścia tj. w wyniku hydrosililowania terminalnych 1,n-dienów przy użyciu substratu SQ-owego zawierającego ugrupowanie Si-H. Efektywność zaproponowanej drogi alternatywnej została bardzo ładnie udokumentowana za pomocą porównania widm krzemowych produktów powstałych w obu podejściach. Widać wyraźnie, że zastosowanie hydrosililowania pozwoliło na selektywne otrzymanie docelowych produktów, podczas gdy widma otrzymane dla produktów „hydrolytycznej kondensacji” wskazywały na powstanie dość skomplikowanej mieszaniny, której - jak rozumiem - nie udało się rozdzielić i wyizolować docelowe pochodne. Wszystkie otrzymane związki zostały bardzo solidnie scharakteryzowane łącznie z badaniami termogravimetrycznymi, które pokazały ich wysoką stabilność termiczną. Co jest zawsze (przynajmniej dla mnie) ekscytujące, dla kilku związków udało się otrzymać kryształy odpowiednie do badań SC-XRD. Widma NMR otrzymanych związków nie pozostawiają wątpliwości, że otrzymano docelowe związki, a ich czystość jest wysoka.

Kolejna praca (*J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2018**, *28*, 500-507) prezentuje kontynuację opisanych wcześniej prac nad syntezą DDSQ-ów, które tu posiadają nie cztery, a dwie grupy alkenylove. Otrzymano je wykorzystując doświadczenia nabyte w poprzednio opisanej pracy. Tutaj, w przypadku dłuższych łańcuchów alkilowych skorzystano z

katalizowanej związkami palladu reakcji silylowania 1,n-dienów za pomocą  $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$ , co pozwoliło na otrzymanie odpowiedniego dichlorosilanu z alkenylową grupą, który następnie poddano reakcji z DDSQ-4OH, co finalnie umożliwiło otrzymanie docelowych produktów. Dodatkowo wykazano, że związki te można otrzymać jeszcze jedną drogą tj. przy wykorzystaniu DDSQ-ów z „łącznikiem” Si-H w drodze desilylującego sprzęgania z 1,n-dieniem. Podobnie jak w przypadku poprzednich pochodnych DDSQ-ów wszystkie otrzymane związki zostały odpowiednio scharakteryzowane i otrzymane wyniki nie budzą w mojej opinii żadnych wątpliwości (na jednym widmie  $^{29}\text{Si}$  obecne są mniejsze sygnały, ale ich intensywność jest niska).

W podobnym duchu utrzymane są kolejne dwie prace opisujące syntezę DDSQ-ów. Pierwsza z nich (*Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 379-390) przedstawia badania dotyczące izolacji i charakterystyki produktów ubocznych powstających podczas otrzymywania tetrapodstawionych SQ-ów z terasilanolowego prekursora tj. związku o strukturze zamkniętej klatki typu  $T_8$  i rzeczywiście bardzo interesującego „jednodomkowego” układu, który udało się wyizolować i jednoznacznie potwierdzić jego strukturę. Tu bym się tylko odważył nie zgodzić z często używanym sformułowaniem opisującym oba procesy jako reorganizację klatki. Być może się mylę, co może wynikać z mojej niezajomości literatury na ten temat, ale reorganizacja klatki mocniej kojarzy mi się z bardziej generalną zmianą jej struktury (np. z  $T_8$  na  $T_{10}$ , dodanie jednego naroża, etc.). Tutaj mamy domknięcie struktury, ale jej zasadnicza architektura pozostaje bez zmian. W zasadzie nie jest to niespodziewany rezultat. Znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie dwie grupy Si-OH zawsze będą miały tendencję do kondensacji w kwaśnych lub zasadowych warunkach i jest to w zasadzie wyłącznie sprawa kinetyki. W sumie nie jestem zaskoczony tym wynikiem, choć jeszcze raz powtórzę, że jednoznacznie pozytywnie oceniam fakt, że doktorantka zdecydowała się zbadać te produkty uboczne, co zaowocowało wyizolowaniem niesymetrycznego, bardzo interesującego DDSQ-u. Przy okazji pytanie: Na co tak naprawdę zwraca uwagę w tytule tej pracy słowo „frustrating”?

Druga z wspomnianych prac (*Polymers* **2020**, *12*, 1063) dopełnia badań syntetycznych nad otrzymywaniem monomerów SQ-owych. Tym razem otrzymano je, korzystając z otrzymanych wcześniej silanów dimetylochloroalkenylowych oraz trisilanolowej klatki typu T<sub>7</sub>. Seria eksperymentów nad warunkami reakcji kondensacji pozwoliła na syntezę docelowych trialkenylowych SQ-ów, które następnie otrzymano także w alternatywnym podejściu za pomocą hydrosililowania odpowiednio zmodyfikowanego T<sub>7</sub>-SQ-u i związków 1,n-dienowych, choć w tym wypadku nie uniknięto powstawania - raczej spodziewanych - produktów ubocznych. Otrzymane monomery zostały scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych jak również wykonano dla nich dokładne badania termogravimetryczne charakteryzując ich właściwości termiczne i oceniając krystaliczność próbek, co było ważne w obliczu tego, że w kolejnych badaniach zostały one użyte do modyfikowania polimerów siloksanowych.

Właśnie tego typu makroukładów dotyczą dwie pozostałe prace stanowiące dopełnienie rozprawy doktorskiej. Pierwsza z nich (*Materials* **2020**, *13*, 4784) opisuje otrzymywanie polimerów siloksanowych szczepionych za pomocą modyfikowanych grupą -OSi(Me)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> lub -O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> (n = 0, 1, 4 lub 8) silseskwioksanów. Fragmenty SQ-owe połączono z polisilanolami wykorzystując reakcję hydrosililowania pomiędzy grupami Si-H obecnymi w cząsteczce liniowego polimeru i grupami winylowymi SQ-u. Warto podkreślić, że, aby to wykonać doktorantka musiała otrzymać dodatkowo serię monopodstawionych SQ-ów, co być może z uwagi na doświadczenie grupy i samej doktorantki było rutynowe, ale jednak wymagało sporo pracy, bo rodzina tych pochodnych była dość liczna. Do badań opisanych w tej pracy wyselekcjonowano grupę dziesięciu pochodnych SQ-ów posiadających cechy odpowiednie do tego, aby wykorzystać je w reakcji szczepienia (rozpuszczalność, trwałość, etc.). Sama reakcja szczepienia była katalityczna i dążono do całkowitego wysycenia wszystkich obecnych w polimerze siloksanowym grup Si-H, co oznaczało przyłączenie do każdej z nich fragmentu SQ-owego. Badania były bardzo systematyczne. Testowano szereg warunków tej reakcji obserwując liczne prawidłowości,

które zostały skrzętnie opisane w pracy. Wydaje się, że była to duża praca analityczna, w sensie tym, że należało śledzić wpływ konkretnych czynników - głównie sterycznych - na wydajność i selektywność reakcji. To bardzo dobry kawałek chemii syntetycznej i materiałowej, dający wyraźnie poczuć ogrom włożonej pracy.

Podobnie rzecz się przedstawia z drugą pracą opisującą szczepienie polimerów siloksanowych tym razem za pomocą otrzymanych wcześniej DDSQ-ów z dwoma terminalnymi grupami winylowymi. To oczywiście musiało spowodować pewne modyfikacje procedury, szczególnie jeśli chodzi o jej stechiometrię. Na szczęście układ katalityczny i warunki procesu - z tego co zrozumiałem - można było w zasadzie zaadaptować z wcześniej opisanych badań. Nie powodowało to, że praca była dużo prostsza, powstające bowiem układy - z uwagi na obecność dwóch grup winylowych w użytych SQ-ach - zawierały „nową jakość” (potencjalny *cross-linking*), która musiała zostać poddana dokładnej analizie. Podobnie jak poprzednio zaobserwowano szereg zależności jak na przykład taką, że długość ugrupowania alkenyloвого istotnie wpływała na czas prowadzenia reakcji (efekt głównie steryczny). Dobrze zbadano także same polimery, których właściwości różniły się zasadniczo w zależności od substratów. Zostało to bardzo dobrze opisane w pracy, co było wynikiem bardzo rzetelnej analizy uzyskanych danych.

Częściowo podsumowując, uzyskane wyniki oceniam od strony naukowej bardzo wysoko. W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano i scharakteryzowano kilkadziesiąt nowych pochodnych SQ-ów wzbogacając dostępną bazę tego typu związków oraz całkiem liczną grupę polimerów siloksanowych szczepionych różnego typu SQ-ami, co stworzyło rodzinę bardzo interesujących, nowych materiałów polimerowych. Uważna lektura prac doktorantki pokazuje jednoznacznie, że są to bardzo dobrze i systematycznie wykonane badania nie pozostawiające wątpliwości, co do uzyskanych wyników i ich interpretacji. Badania te - co wynika z konstrukcji rozprawy - zostały już opublikowane i szukanie wad ma tu stosunkowo ograniczony sens, bo to niewiele zmieni. Jednak podkreślam, że w mojej opinii jest to - kolokwialnie rzecz ujmując - kawałek bardzo dobrej chemii, co zostało potwierdzone

ich opublikowaniem w bardzo dobrych czasopismach o profilu syntetycznym i materiałowym. Nie wiem, czy proces oceny przez recenzentów był jakoś bolesny, ale przypuszczam - sądząc po jakości wyników - że nie. Starając się być uważnym, prześledziłem także widma związków zamieszczone w suplementach, ale trzeba przyznać, że nie budzą one najmniejszych wątpliwości.

Cała dysertacja, o czym już pisano, to zbiór sześciu kilku(wielu)autorskich publikacji naukowych. Warto tu zaznaczyć, że w pięciu z nich doktorantka jest pierwszą autorką, a w jednej autorką drugą. W jednej z prac jest także autorką korespondencyjną, co na tym etapie kariery nie jest częste i musi dowodzić tego, że promotorka uznała wkład doktorantki w tę pracę za kluczowy. Wszystkie prace zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu w latach 2017-2022.

Rozprawa oprócz skomentowanej już przeze mnie części opisowej zawiera także: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy, wykaz pozostałych prac doktorantki (siedem pozycji!!!), listę odbytych staży międzynarodowych (jeden 3-miesięczny staż na Uniwersytecie Namur w Belgii oraz drugi, także 3-miesięczny staż na Uniwersytecie Michigan, Ann Arbor w USA), listę projektów badawczych w których doktorantka pełniła funkcję kierowniczkę (projekt Etiuda oraz Preludium) lub wykonawczynie (pięć projektów w tym trzy z konkursów Opus, jeden z konkursu Sonata oraz jeden z konkursu PBS), listę konferencji w których uczestniczyła doktorantka (10 pozycji, z których 3 to wystąpienia ustne) oraz całkiem pokaźną listę uzyskanych stypendiów, nagród i wyróżnień. Rozprawa zawiera także - chyba nie wymagane przepisami - oświadczenia współautorów prac naukowych, określające ich udział badawcze.

Należy jednoznacznie stwierdzić, że całość dokonań doktorantki jest naprawdę imponująca i nie mam innej możliwości jak tylko uznać jej dorobek za wybitny. Mam nadzieję, że pozwoli to doktorantce na łatwe zdobycie stażu podoktorskiego w wymarzonej przez nią ośrodku i grupie badawczej, a chyba - z takim dorobkiem - może starać się sięgnąć po najwyższe pozycje w tym względzie (chyba, że życiowe plany kandydatki są inne).



Konkludując ostatecznie, stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana rozprawa p. mgr Katarzyny Mituły spełnia ze sporym nadstatkiem wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały według mnie w pełni osiągnięte i - gratulując doktorantce i promotorce - wnoszę o dopuszczenie p. mgr Katarzyny Mituły do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie podkreślając raz jeszcze jej ogromne osiągnięcia pragnę złożyć wniosek - i robię to z absolutnie czystym sumieniem - o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy.

Z poważaniem,

prof. dr hab. Sławomir Szafert  
(podpisane elektronicznie)