

Dr hab. inż. Anna Kowalewska, prof. CBMiM PAN  
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych  
Polskiej Akademii Nauk  
Sienkiewicza 112  
90-363 Łódź  
[anko@cbmm.lodz.pl](mailto:anko@cbmm.lodz.pl)



Łódź, 08.09.2020

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Marii Grzelak  
zatytuowanej

*"Synteza i charakterystyka nowych organo- i germafunkcyjnych poliedrycznych silseskwioksanów"*

wykonanej pod kierunkiem pana Prof. dr hab. Bogdana Marcińca

w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Hybrydowe poliedryczne silseskwioksany stanowią szczególną klasę związków krzemoorganicznych o rozmiarach w skali nano i dobrze zdefiniowanej strukturze. Ze względu na swoje unikalne właściwości cieszą się one ogromnym zainteresowaniem i mają obecnie bardzo duże znaczenie w różnych dziedzinach chemii materiałów. Szczególnie ciekawą grupę stanowią heterosilseskwioksany mogące posiadać w swej strukturze oprócz atomów krzemu i tlenu również, na przykład, atomy tytanu, germanu lub glinu. Ich obecność powoduje zmianę rozmiarów i symetrii struktur nieorganicznych w porównaniu do rdzeni typowo silseskwioksanowych. Może to mieć ogromne znaczenie dla właściwości fizykochemicznych, katalitycznych i fotoluminescencyjnych tych połączeń. Poliedryczne silseskwioksany zawierające atomy germanu mają znaczny potencjał aplikacyjny w wielu obszarach chemii materiałów. Mogą być, na przykład, cennymi prekursorami materiałów funkcjonalnych o ulepszonych właściwościach mechanicznych i termicznych. Mogą stanowić również wielopierwiastkowe bloki konstrukcyjne w syntezie materiałów hybrydowych. Pomimo to, doniesienia literaturowe na temat poliedrycznych pochodnych krzemoorganicznych zawierających atomy germanu są dość nieliczne. Szczególnie dotyczy to niecałkowicie skondensowanych sfunkcjonalizowanych heterosilseskwioksanów, które z uwagi na niższą symetrię cząsteczek są całkowicie odrębną i dotychczas najmniej poznaną klasą silseskwioksanów.

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Grzelak, obejmująca zagadnienia związane z otrzymywaniem nowych organo- i germafunkcyjnych pochodnych poliedrycznych silseskwioksanów, wnosi znaczący element nowości poprzez rozwinięcie badań dotyczących metod syntezy i modyfikacji takich połączeń, w tym pochodnych charakteryzujących się otwartą strukturą klatkowego nieorganicznego rdzenia oraz sfunkcjonalizowanych za pomocą reaktywnych podstawników alkenylowych. Praca ta jest jednocześnie ściśle związana z problematyką

badawczą realizowaną w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Pani mgr Magdalena Grzelak złożyła rozprawę doktorską w formie napisanego w języku polskim Komentarza do spójnego tematycznie zbioru pięciu oryginalnych prac, opublikowanych w języku angielskim, w wiodących czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokich współczynnikach cytowalności, umieszczonych w bazie *Journal Citation Reports [Inorganic Chemistry (ACS), Dalton Transactions (RSC), European Journal of Inorganic Chemistry oraz Chemistry - An Asian Journal (Wiley)]*. Dysertacja zawiera wyniki badań Pani mgr Magdaleny Grzelak uzyskanych w ramach projektów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki PRELUDIUM 13 oraz OPUS 14, wykonywanych z wykorzystaniem infrastruktury Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Komentarz poprzedzony jest stroną tytułową, spisem treści, streszczeniem (w języku polskim i języku angielskim), po których następuje wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz ankieta dorobku naukowego zawierająca listę osiągnięć Doktorantki (w tym pozostałe publikacje i patenty oraz zgłoszenia patentowe, nagrody i wyróżnienia, podsumowanie udziału w konferencjach i projektach naukowych). Właściwa część rozprawy rozpoczyna się wprowadzeniem literaturowym obejmującym charakterystykę silseskwioxanów (w tym związków poliedrycznych o całkowicie i niecałkowicie skondensowanych strukturach klatkowych) oraz metody ich otrzymywania i modyfikacji. Jako szczególnie istotne Autorka wyróżnia metody polegające na reakcjach kondensacji silanoli-POSS i chlorosilanów, hydrosililowania, katalitycznych reakcjach O-metalacji i arylowania oraz reakcji Hecka. Oddzielny podrozdział dotyczy struktur hybrydowych - germanosilseskwioxanów, silseskwioxanów modyfikowanych organogermananami oraz germasilseskwioxanów, w tym metod ich otrzymywania i modyfikacji. We wstępie literaturowym zostały omówione najistotniejsze kwestie związane z dotychczasowymi sposobami syntezy oraz uzyskanymi właściwościami związków chemicznych będących przedmiotem dysertacji. Doktorantka zwróciła w nim jednocześnie uwagę na istotę i innowacyjność prowadzonych badań. Komentarz do publikacji zajmuje 105 stron i stanowi bardzo dobre wprowadzenie do lektury publikacji będących główną częścią rozprawy. Doktorantka przedstawia w nim cel pracy i koncepcję prowadzonych badań. W dalszej kolejności przedstawione jest podsumowanie i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Komentarz kończy lista odnośników do cytowanej literatury, na którą składają się 194 pozycje, oraz wykaz stosowanych skrótów.

Przedruk artykułów (wraz z uzupełnieniami), składających się na przedstawioną rozprawę doktorską, poprzedzają zamieszczone oświadczenia Doktorantki, Promotora oraz pozostałych współautorów o merytorycznym wkładzie poszczególnych osób w powstanie danej pracy. Ocena rzeczywistego wkładu Doktorantki w powstanie poszczególnych publikacji na podstawie analizy przedstawionych oświadczeń pozwala mi jednoznacznie stwierdzić, że Pani mgr Magdalena Grzelak miała wiodący udział zarówno w pracach eksperymentalnych jak i przygotowywaniu manuskryptów stanowiących cykl publikacji. Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich tych artykułach. Należy podkreślić również, że w dwóch z nich jest autorem korespondencyjnym, a w kolejnych dwóch



współautorem korespondencyjnym. Sumaryczny IF wspomnianych prac (wg danych z roku 2019) wynosi 19,64. Uzyskały one pozytywną ocenę po wymagającym procesie recenzji, co świadczy o ich wysokim poziomie merytorycznym oraz wpisywaniu się ich tematyki w aktualne trendy badawcze. Ponadto, dwukrotnie zostały wyróżnione umieszczeniem informacji na okładce czasopisma (*Dalton Transactions* oraz *Chemistry – An Asian Journal*).

Ogólnym celem pracy, określonym przez Doktorantkę, było opracowanie efektywnych metod syntezy oraz charakterystyka niecałkowicie skondensowanych silseskwioxanów i germasilseskwioxanów o otwartej strukturze klatkowego nieorganicznego rdzenia (IC-POSS) oraz nowych pochodnych typu „*mono-decker*”. Ważną cechą badanych struktur była obecność podstawników winylowych, co umożliwiało dalszą modyfikację tych związków. Pani mgr Magdalena Grzelak postanowiła również zbadać reaktywność wybranych niecałkowicie skondensowanych IC-POSS oraz opracować metodę ich selektywnego hydrosililowania za pomocą arylosilanów. W przypadku IC-POSS Autorka dysertacji zwróciła uwagę na konieczność takiego opracowania protokołów hydrosililowania, które prowadziłyby do uzyskania jak najbardziej efektywnej i selektywnej ich funkcjonalizacji z zachowaniem otwartych struktur klatkowych. Szczególną uwagę poświęcono zagadnieniu hydrosililowania alkenylo pochodnych germanu, odnośnie których dotychczas brakowało doniesień literaturowych i szczegółowych opracowań. To przedsięwzięcie wiązało się również z koniecznością opracowania metod modyfikacji odmiennych strukturalnie silseskwioxanów i sferokrzemianów, które pozwoliłyby na przyłączenie ugrupowań organogermylowych. Zaplanowano optymalizację metod syntetycznych, w tym monitorowanie eksperymentów w czasie rzeczywistym, aby zbadać kinetykę oraz oszacować trendy i profile tych reakcji. Podkreślono również konieczność potwierdzenia struktury uzyskanych nowych pochodnych poprzez przeprowadzenie dokładnej charakterystyki spektralnej.

Lektura Komentarza do oryginalnych artykułów naukowych pozwoliła mi stwierdzić, że wyznaczony, jasno zdefiniowany cel badań został w pełni zrealizowany. Zaproponowany zakres badań i tematyka, jak również interpretacja wyników badań eksperymentalnych są spójne a praca zawiera elementy nowatorskie.

1. Pani mgr Magdalena Grzelak opracowała skuteczne i wydajne metody syntezy nowych multiwinylofunkcyjnych poliedrycznych silseskwioxanów o strukturze otwartej klatki. Kondensując silanole-POSS z chlorowinylo metaloidami dokonała oszacowania względnej reaktywności chlorodimetylowinylogermananu w porównaniu z analogicznym silanem oraz uzyskano grupę pochodnych IC-POSS składającą się z 12 niecałkowicie skondensowanych silseskwioxanów i 4 germasilseskwioxanów. Uzyskane pochodne posiadały 2, 3 lub 4 winylo podstawione grupy sililowe lub germylowe i były zróżnicowanych pod względem zawady sterycznej ugrupowań funkcyjnych przyłączonych do otwartego rdzenia POSS, jak również podstawników organicznych obecnych w obszarze głównego rdzenia. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania miały charakter pionierski. Doktorantka jest współautorką pierwszych doniesień literaturowych na temat multiwinylo podstawionych silseskwioxanów i



- germasilseskwioksanów o otwartej strukturze. Związki te mogą być atrakcyjnymi prekursorami do dalszych przemian chemicznych i zastosowania w syntezie materiałów hybrydowych.
2. W reakcji disilanoli POSS i dichloroalkilo/arylowinylogermananów otrzymana została nowa grupa związków – monowinylogermasilseskwioksanów typu „*mono-decker*”, charakteryzujących się ciekawą strukturą, z atomem germanu wbudowanym w jedno z wiązań siloksanowych nieorganicznego rdzenia.
  3. Doktorantka opracowała również wydajne i selektywne metody funkcjonalizacji otrzymanych winylopodstawionych silseskwioksanów i germasilseskwioksanów na drodze reakcji ich hydrosililowania za pomocą fenylosilanów. Wykonane zostały badania kinetyczne i zoptymalizowano warunki syntezy stosując technikę *in situ* FT-IR pozwalającą na analizę zmian w mieszaninie reakcyjnej w czasie rzeczywistym. Autorka dysertacji zbadła też wpływ różnych parametrów na przebieg i selektywność reakcji hydrosililowania oraz budowę chemiczną otrzymanych produktów. Przeprowadzone testy doboru wykazały, że najlepszym rozwiązaniem pod względem selektywności i wydajności addycji Si-H do podwójnego wiązania, jest zastosowanie katalizatora Karstedta. Określono również wpływ czynników stereoelektronowych na wynik hydrosililowania winylo- i alkenylogermananów IC-POSS. Rezultatem tych badań było otrzymanie 23 nowych pochodnych o strukturze otwartej klatki, posiadających różnorodne ugrupowania funkcyjne, pozwalające na dalszą ich modyfikację.
  4. Doktorantka opracowała również selektywną i wydajną metodę otrzymywania organogermiowych pochodnych wodoropodstawionych silseskwioksanów i sferokrzemianów, o zróżnicowanej strukturze przestrzennej („*double-decker*”, „*mono-decker*”) oraz różnej liczbie grup Si-H (1 lub 8), na drodze hydrosililowania za ich pomocą mono i di-alkenylogermananów. Było to zupełnie nowe podejście syntetyczne. Badając parametry kinetyczne reakcji szczegółowo przeanalizowano reaktywność winylo- i alkenylo-podstawionych germananów. Wyselekcjonowano katalizator Karstedta, jako najbardziej optymalny pod względem regioselektywności addycji. W ramach tych badań otrzymano aż 28 nowych pochodnych silseskwioksanów i sferokrzemianów o różnej liczbie podstawników germiowych oraz 4 pochodne o strukturze hantli („*dumbbell*”) z atomem germanu umieszczonym pośrodku mostka alkilowego łączącego dwie cząstki POSS. Ponadto zsyntetyzowała 4 pochodne z reaktywną grupą alkenylową przyłączoną do atomu germanu znajdującego się w łączniku pomiędzy silseskwioksanami lub sferokrzemianami. Dodatkowo przeprowadziła reakcje poliaddycji dwufunkcyjnych germananów i silseskwioksanów otrzymując makrocząsteczki zawierające organogermiowe łączniki pomiędzy strukturami typu „*double-decker*”.
  5. Doktorantka otrzymała też kilka mieszanych dwufunkcyjnych hybrydowych pochodnych POSS, w tym dwa unikalne przykłady struktur, w których liczba grup funkcyjnych każdego rodzaju (germiowych i organicznych) była taka sama. Jest to bez wątpienia jedno z bardziej istotnych osiągnięć zrealizowanych badań.
  6. Dzięki zastosowaniu w swej pracy badawczej nowoczesnych metod analitycznych Pani mgr Magdalena Grzelak mogła wyjaśnić zależności określające przebieg badanych reakcji. Spektroskopia *in situ* FT-IR została zastosowana do badania i kontrolowania przebiegu reakcji



hydrosililowania w czasie rzeczywistym. Użycie spektroskopii absorpcyjnej w zakresie podczerwieni pozwoliło też na monitorowanie postępu kondensacji silanoli i chlorosilanów oraz wyznaczenie czasu prowadzonych procesów, co znacznie usprawniło syntezę POSS.

7. Wyniki badań przedstawione są z wnikliwą dyskusją, wpływającą z przedstawianych danych eksperymentalnych. Kompleksowe opracowanie wydajnych i wysoce selektywnych protokołów syntetycznych zostało połączone z ogólnymi spostrzeżeniami na temat reaktywności oraz znaczenia efektów stereoelektronowych w reakcjach hydrosililowania otrzymanych pochodnych.
8. Struktury otrzymanych połączeń zostały bardzo dobrze scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR oraz spektrometrii mas (MALDI ToF oraz ESI). Należy podkreślić niezwykłą staranność Autorki też w dokładnej charakterystyce badanych związków chemicznych przy użyciu komplementarnych metod. Doktorantka analizowała również właściwości fizykochemiczne otrzymanych pochodnych stwierdzając, że termoodporność tych substancji jest związana z ich specyficzną budową przestrzenną oraz dodatkowo zależy od rodzaju i rozmieszczenia grup funkcyjnych.

Utworzono w ten sposób kompendium wiedzy na temat syntezy nowych hybrydowych pochodnych POSS, w tym cząsteczek o otwartej strukturze klatki. Te istotne informacje mogą być bardzo użyteczne dla badaczy zajmujących się chemią i inżynierią materiałów. Połączenie funkcji olefinowych i organogermylowych z pewnością może przyczynić się do znalezienia dla tych związków różnorodnych aplikacji. Ciekawe rezultaty badań uzyskane dla heterosilseskwioksanów o asymetrycznej strukturze mogą, na przykład, mieć duże znaczenie w syntezie cząstek amfifilowych lub materiałów o budowie hierarchicznej.

Należy podkreślić bardzo staranną redakcję pracy i dużą dbałość w przygotowaniu całej rozprawy, zarówno pod względem językowym jak i edytorskim. Znalazłam niewielką liczbę błędów, głównie literowych lub podwójnego cytowania literatury (np. pozycje [72] i [97] oraz [39] i [194]). Z racji mojej roli recenzenta muszę jednak wspomnieć o pewnych nieścisłościach. Na przykład:

- opisy rysunków 11 i 12 na stronie 82: „Wykresy zarejestrowane za pomocą spektroskopii *in situ* FTIR dla reakcji hydrosililowania” są nieprecyzyjne.
- w wykazie skrótów, dla niektórych z nich, przytoczono (obok polskich) pełne angielskie nazwy, od których te skróty pochodzą. Dla innych (np. POGS – germaseskwioksany) jednak nie. Nie znalazłam również w tekście Komentarza użycia skrótu SEC. Dodatkowo w spisie skrótów podane są wzory chemiczne chlorku platyny (II) oraz tlenku platyny (IV).
- w tekście Komentarza używane są wyrażenia potoczne (np. „wytworzenie produktów anty-Markownikowa” na stronie 100; akronim ESI MS, odnoszący się do spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie, wyjaśniono jako „spektrometria mas z jonizacją typu elektrosprej”)
- zastanawiam się również, czy z formalnego punktu widzenia w przypadku syntezy pochodnych typu „*mono-decker*” nie byłoby bardziej słuszne stwierdzenie otwarcia krawędzi a nie ściany POSS?

Po lekturze Komentarza i publikacji nasuwa się również kilka pytań dotyczących strony analitycznej i możliwości zastosowań (w przyszłości) otrzymanych pochodnych:

- dlaczego do badań kinetycznych zostało wybrane mało intensywne pasmo drgań wiązania Si-H przy  $\sim 900\text{ cm}^{-1}$  zamiast bardzo charakterystycznego pasma drgań rozciągających Si-H przy  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ ?
- czy podjęte były próby określenia struktur krystalicznych otrzymanych pochodnych za pomocą badań rentgenostrukturalnych lub spektroskopii NMR ciała stałego?
- czy prowadzone były badania charakterystycznych przemian fazowych otrzymanych związków (np. za pomocą kalorymetrii różnicowej)?
- jakiego sposobu organizacji w ciele stałym, w cieczy lub na granicy faz można się spodziewać w przypadku heterosilsekwoksanów (zawierających atomy germanu lub inne) posiadających asymetryczną strukturę?

Bardzo proszę Doktorantkę o komentarz odnośnie wspomnianych zagadnień.

Wszystkie przytoczone powyżej uwagi nie mają jednak zasadniczego znaczenia dla mojej pozytywnej oceny tej pracy, jak również wybranego przez Doktorantkę sposobu prezentacji tez i wyników. Uzyskane rezultaty badań są na najwyższym poziomie i doprowadziły do utworzenia prawdziwej biblioteki nowych, hybrydowych struktur metaloorganicznych. Chciałabym podkreślić, że Pani mgr Magdalena Grzelak wykonała obszernie badania eksperymentalne przy zastosowaniu nowoczesnych technik w celu scharakteryzowania właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych pochodnych. Praca doktorska Pani mgr Magdaleny Grzelak wzbogaca w istotny sposób zasób wiedzy na temat organo- i germafunkcyjnych poliedrycznych silsekwoksanów, w tym szczególnie pochodnych o otwartej strukturze nieorganicznej klatki, prezentując bezsporne elementy nowości. Istotne jest również to, że wyniki badań uzyskanych przez Panią mgr Magdalenę Grzelak będą mogły stanowić podstawę dalszych prac, rozwijając znacząco dziedzinę chemii materiałów. Zoptymalizowane drogi syntetyczne oraz dokładna charakterystyka właściwości otrzymanych struktur będą z całą pewnością mogły służyć jako cenny materiał źródłowy dla innych badaczy.

Na docenienie zasługuje również pozostały dorobek naukowy Pani mgr Magdaleny Grzelak. Poza publikacjami wchodzącymi w skład dysertacji, jest ona ponadto współautorką sześciu innych publikacji naukowych, patentu oraz dwu zgłoszeń patentowych. Prowadziła badania naukowe w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki PRELUDIUM, jak również uczestniczyła w realizacji czterech innych grantów NCN (MAESTRO, SONATA, dwukrotnie OPUS) oraz grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Aktywnie uczestniczyła również w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych prezentując wielokrotnie komunikaty ustne oraz prezentacje posterowe. Dwukrotnie były one wyróżniane. Doktorantka była również dwukrotnie stypendystką Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w ramach Funduszu Stypendialnego. Powyższe zaangażowanie świadczy o Jej dużej dojrzałości naukowej, a zdobyte doświadczenia z pewnością zaowocują dalszym rozwojem naukowym.



W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Marii Grzelak dotycząca „*Syntezy i charakterystyki nowych organo- i germafunkcyjnych poliedrycznych silseskwioksanów*” zawiera oryginalne i cenne wyniki naukowe oraz stanowi bardzo interesujący wkład w badania nad poliedrycznymi heterosilseskwioksanami o różnorodnych strukturach rdzenia, w tym szczególnie pochodnych o otwartej budowie nieorganicznej klatki. Autorka zrealizowała interesujący i wartościowy projekt badawczy oraz wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy naukowej na wysokim poziomie, dokonując odpowiedniego doboru technik analitycznych i wyciągając wnioski na podstawie uzyskanych wyników badań. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. "O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" oraz w §5 ust. 1 11 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora" (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. "Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Marii Grzelak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedstawionej dysertacji oraz dorobek publikacyjny i naukowy Doktorantki, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Marii Grzelak.

Z poważaniem,

*Ausa Kowalewska*