



Poznań 22.08.2018

Prof. UAM dr hab. Renata Jastrząb  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań

**Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego  
oraz rozprawy habilitacyjnej dr Beaty Dudziec zatytułowanej „Synteza  
funkcjonalizowanych silseskwioksanów jako prekursorów materiałów hybrydowych”**

**Informacje wstępne**

Doktor Beata Dudziec jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Studia ukończyła z wyróżnieniem *Maxima Cum Laude* uzyskując dyplom magistra chemii w roku 2004. W tym samym roku podjęła studia doktoranckie również na Wydziale Chemii UAM, a pracę doktorską pod tytułem „*Sililujące sprzęganie alkinów z winylopodstawionymi związkami krzemu – nowa, katalityczna metoda aktywacji wiązania sp<sup>2</sup>-H*” realizowaną w grupie badawczej prof. dr hab. Bogdana Marcińca obroniła w roku 2008. Wysoka jakość pracy doktorskiej została zauważona przez środowisko naukowe i praca otrzymała nagrodę Prezesa Rady Ministrów oraz wyróżnienie PTChem i Sigma-Aldrich za najlepszą pracę doktorską z dziedziny szeroko pojętej chemii organicznej. Od 01 października 2008 roku Pani dr Beata Dudziec jest zatrudniona na etacie adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

### Ocena dorobku naukowego

Na całkowity dorobek naukowy Habilitantki składają się, według bazy Web of Science, 34 prace, liczba ich cytowań wynosi 258 (bez autocytowań - 197), a wynikający bezpośrednio z nich indeks Hirscha jest równy 9. Jak można zauważyć liczba cytowań prac jest znaczna na co niewątpliwie wpływa fakt, że dr Dudziec jest członkiem bardzo dobrej grupy badawczej jaką bez wątpienia jest grupa założona przez prof. dr hab. Bogdana Marcińca, a obecnie kierowanej przez prof. dr hab. Cezarego Pietraszuka. Biorąc pod uwagę czas jaki upłynął od obrony doktoratu (10 lat), można łatwo zauważyć, że średnio publikowane są 3-4 prace rocznie jej współautorstwa, co pozwala uznać taką dynamikę rozwoju za bardzo dobrą. Ponadto Habilitantka jest autorką 22 patentów (16 krajowych, 6 międzynarodowych) oraz 4 zgłoszeń patentowych, 5 wystąpień ustnych na konferencjach międzynarodowych oraz 59 komunikatów prezentowanych na sympozjach krajowych i międzynarodowych. Na uwagę zasługuje fakt, że dr Beata Dudziec była beneficjentką projektu Sonata 3 „Synteza nienasyconych pochodnych silseskwioksanów typu double-decker (DDSQ) jako prekursorów nowych organiczno - nieorganicznych materiałów hybrydowych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach realizacji projektu.

### Ocena osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych

Habilitantka w czasie swojej pracy zawodowej na Wydziale Chemii UAM prowadziła zajęcia dydaktyczne (proseminaria i ćwiczenia laboratoryjne) z podstaw chemii nieorganicznej, syntezy nieorganicznej, chemii i technologii metaloorganicznej oraz chemii analitycznej ze studentami studiów I jak i II stopnia. Prowadziła również zajęcia w języku angielskim w ramach projektów współfinansowanych z funduszy unijnych POKL „Poczuj chemię do chemii” oraz „Chemia warta poznania”. Na uwagę zasługuje fakt, że pełniła funkcje opiekuna 5 prac magisterskich, 3 licencjackich, a także była promotorem jednej pracy magisterskiej oraz promotorem pomocniczym pracy doktorskiej dr Moniki Rzonsowskiej. Ponadto jest współautorką skryptu akademickiego: „Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej” oraz od wielu lat jest koordynatorem zajęć laboratoryjnych właśnie z tego przedmiotu.



Nie sposób pominąć także działalności organizacyjnej Habilitantki na rzecz nauki. Była członkiem komitetów organizacyjnych zjazdów naukowych: 16<sup>th</sup> International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań, sierpień 2005) oraz 8<sup>th</sup> European Silicon Days (Poznań, sierpień 2016).

### **Ocena osiągnięcia habilitacyjnego**

Osiągnięciem naukowym dr Beaty Dudziec będącym podstawą postępowania habilitacyjnego przedłożonego do oceny jest cykl publikacji naukowych zatytułowany „Synteza funkcjonalizowanych silseskwioksanów jako prekursorów materiałów hybrydowych”. Materiał opatrzony został zwięzłym 42-stronicowym autoreferatem sporządzonym na podstawie ośmiu publikacji naukowych, jednego rozdziału w książce (H1-H9) oraz dwóch patentów (P1, P2) opublikowanych w latach 2014-2018. Publikacje naukowe (H1-H4, H6-H9) wchodzące w skład osiągnięcia ukazały się w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania o średnim IF z roku opublikowania wynoszącym 3,746 i pomimo faktu, że są to prace wieloautorskie niezaprzeczalnie przedstawiają dorobek naukowy Habilitantki. Analizując wnikliwie opisane prace stanowiące podstawę przygotowanego dzieła, można zauważyć, że w czterech z nich procentowy udział wkładu pracy Habilitantki wynosi powyżej 60%, a w jednej nawet 90%. Pomimo faktu, że w pozostałych pracach udział wkładu pracy Habilitantki wynosi zaledwie od 25 do 40% to oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują, że autorem wiodącym we wszystkich pracach była dr Beata Dudziec. Habilitantka w pracach będących podstawą rozprawy habilitacyjnej była pomysłodawczynią tematyki, głównym wykonawcą, oraz osobą redagującą prace i w 5 z nich jest autorem korespondencyjnym.

Celem naukowym rozprawy habilitacyjnej dr Beaty Dudziec było opracowanie wydajnych i selektywnych metod syntezy nowych, funkcjonalizowanych silseskwioksanów będących prekursorami materiałów hybrydowych. Poliedryczne silseskwioksany typu T8 oraz typu double-decker to obszerna rodzina związków krzemoorganicznych o zróżnicowanej budowie przestrzennej, a metodologia ich syntezy oparta jest na procesie hydrolytycznej



polikondensacji odpowiednich funkcyjnych trichloro- lub trialkoksylianów. Związki te otrzymywane z wykorzystaniem zarówno katalitycznych jak i niekatalitycznych reakcji następczych można podzielić, ze względu na ich strukturę, na: żywice silseskwioxanowe, silseskwioxany drabinkowe i silseskwioxany klatkowe. Silseskwioxany klatkowe, ze względu na aplikacyjne, stanowią najbardziej interesującą grupę i stosowane są przeważnie jako: nanonapełniacze, składniki polimerów, modele krzemionki, powłoki o charakterze (super)hydrofobowym, dendrymery oraz nośniki metali, a także jako materiały o właściwościach opto- i elektroluminescencyjnych, również w medycynie jako nośniki leków, składniki sztucznych tkanek, czy też elementy wypełnień stomatologicznych.

Poliedryczne silseskwioxany otrzymywane są na drodze reakcji niekatalitycznych, do których zaliczane są przede wszystkim reakcje kondensacji hydrolitycznej czy substytucji nukleofilowej, a także na drodze reakcji katalitycznych, głównie metatezy krzyżowej, hydrosililowania, czy np. sprzęgania typu Heck'a.

W ramach założonych w rozprawie habilitacyjnej celów dr Beata Dudziec przeprowadziła szereg prac nad otrzymaniem silseskwioxanów typu T8 oraz typu double-decker z reaktywnymi grupami krzemowymi. Kluczowym etapem wykonanych prac było wykorzystanie potencjału reakcji sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej oraz hydrosililowania, co doprowadziło do uzyskania nowych związków krzemoorganicznych z rdzeniem silseskwioxanowym zarówno typu T8 oraz typu double-decker. Głównym elementem badań było opracowanie metodologii syntez mono-, dwu- i tetrafunkcyjnych silseskwioxanów bazującej na sekwencyjnych procesach kondensacji, hydrolizy, ponownej kondensacji, chlorowaniu wiązania Si-H za pomocą kwasu trichloroizocyjanurowego oraz substytucji reaktywnego atomu chloru odczynnikiem Grignarda (P2). Co ciekawe dowiedziono, że opracowana procedura, mimo większej ilości etapów pośrednich, prowadzi do syntezy pożądanego produktu z bardzo dobrymi wydajnościami, a sekwencja wyżej wymienionych reakcji stanowi pierwszy w literaturze przykład bezpośredniej reakcji prowadzącej do efektywnej syntezy etynylosiloksy podstawionych silseskwioxanów typu T8 i typu double-decker. Rezultaty badanych procesów kondensacji hydrolitycznej z silanolami zostały wykorzystane w procesach kondensacji tetrasilanolu typu double-decker z odpowiednimi funkcyjnymi monochlorosilanami. Jak można zauważyć doprowadziło to do



opracowania metodyki syntezy nowych, tetrafunkcyjnych silseskwioxanów typu double-decker z różnymi reaktywnymi grupami funkcyjnymi ulokowanymi przy czterech atomach Si.

W pracach H2, P1, H4 i H5 Habilitantka przedstawiła wykorzystanie pochodnych silseskwioxanów typu double-decker z dwiema reaktywnymi grupami Si-HC=CH<sub>2</sub> jako reagentów w procesach sililującego sprzęgania i metatezy z olefinami. W toku prowadzonych badań opracowała warunki umożliwiające efektywne przeprowadzenie zarówno procesu sililującego sprzęgania katalizowanego hydrydowym kompleksem rutenu z udziałem CuCl jako kokatalizatora oraz metatezy krzyżowej z udziałem katalizatora Grubbs'a I generacji. Kluczowym etapem badań następczych było przede wszystkim rozwinięcie nowych oryginalnych dróg syntetycznych prowadzących do otrzymywania nowych molekularnych, a w dalszym etapie także makromolekularnych połączeń krzemoorganicznych z zastosowaniem otrzymanych pochodnych silseskwioxanów. Habilitantka skutecznie zastosowała potencjał katalitycznych procesów hydrosililowania, metatezy krzyżowej oraz sililującego sprzęgania, aby w rezultacie otrzymać grupę dobrze opisanych, organicznie-nieorganicznych, molekularnych pochodnych silseskwioxanów typu T8 i typu double-decker. Wypracowane procedury preparatywne zostały wykorzystane przede wszystkim do syntezy polimerów hybrydowych z nieorganicznym rdzeniem silseskwioxanowym typu double-decker wbudowanym w łańcuch kopolimeru. Preparatyka tego typu opolimerów przyczynia się do wzbogacenia wiedzy na temat metodologii funkcjonalizacji silseskwioxanów tego typów oraz ich aplikacji w syntezie materiałów hybrydowych różnych typów.

Reasumując można stwierdzić, że prace H1 i H9 dotyczą opracowania metodologii syntezy etynylo(dimetylosiloksy) podstawionych oktasilseskwioxanów oraz silseskwioxanów typu double-decker, a także wykorzystania pochodnych oktasilseskwioxanów jako reagentów w następczym procesie hydrosililowania. Patent P2 związany jest z opracowaniem syntezy monochloro-siloksy podstawionego oktasilseskwioxanu, jako prekursora do syntezy jego etynylo(dimetylosiloksy) podstawionych analogów. Prace H2-H5 oraz patent P1 dotyczą oryginalnych badań nad syntezą nowych, funkcjonalizowanych silseskwioxanów typu double-decker na drodze reakcji metatezy krzyżowej, sililującego sprzęgania i hydrosililowania, prowadzących do



otrzymania produktów molekularnych i makromolekularnych. Praca H6 to artykuł przeglądowy opisujący aktualny stan wiedzy i trendy badawcze w dziedzinie chemii i zastosowań silseskwioksanów typu double-decker. Natomiast artykuł H8 przedstawia oryginalne metodologie syntez tetrafunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker, o dużym potencjale aplikacyjnym, stanowiące jednocześnie istotną nowość naukową, zwłaszcza w świetle niewielkiej liczby informacji dostępnych dla tego typu pochodnych, obecnych w literaturze naukowej.

Dr Beata Dudziec jednoznacznie sprecyzowała swoje cele naukowe wynikające z osiągnięcia habilitacyjnego, przedstawiła dogłębną dyskusję uzyskanych wyników, jak również zaproponowała aplikacyjność swoich prac. Do najważniejszych osiągnięć pracy habilitacyjnej zaliczyć należy:

- opracowanie metodyki syntez nowych silseskwioksanów typu T8 oraz typu double-decker w wyniku wysoce wydajnej sekwencji reakcji kondensacji, które stanowiły substraty w dalszych reakcjach funkcjonalizacji na drodze reakcji sililującego sprzęgania, metatezy krzyżowej i hydrosililowania;
- wykorzystanie pochodnych dwuwinylowych typu double-decker jako reagentów w procesie sililującego sprzęgania i metatezy krzyżowej oraz opracowanie stereoselektywnej metody otrzymywania nowych molekularnych, dwualkenylowych pochodnych silseskwioksanu typu double-decker o dobrze zdefiniowanej i udokumentowanej strukturze;
- zastosowanie pochodnych dwu- i tetrawodorowych silseskwioksanów typu double-decker jako efektywnych czynników do hydrosililowania olefin oraz opracowanie efektywnej i selektywnej procedury syntezy nowych molekularnych układów organiczno-nieorganicznych;
- zbadanie reaktywności monoetynylosiloksy podstawionych silseskwioksanów typu T8 w procesie hydrosililowania z wodoro- i dwuwodoro podstawionych związków krzemooorganicznych w obecności platynowych kompleksów Karstedt'a oraz kompleksu rutenu  $[RuHCl(CO)(PCy_3)_2]$  umożliwiających regioselektywną syntezę produktów;

- wykorzystanie reakcji sililującego sprzęgania i metatezy z olefinami do efektywnej i stereoselektywnej syntezy makromolekularnych układów hybrydowych, w których stereoselektywnie tworzone jest połączenie jednostki arenowej za pomocą wiązania etenylowego oraz silseskwioksanu typu double-decker w wyniku procesów polikondensacji i kopolimeryzacji;
- zaadaptowanie procedury hydrosililowania do wydajnej metody syntezy nowych oligomerycznych układów z rdzeniem typu double-decker wbudowanym w łańcuch główny kooligomeru, pomiędzy fragmenty aryłowe za pomocą mostka etylowego.

### Podsumowanie

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa habilitacyjna dr Beaty Dudziec spełnia wszystkie wymagania zarówno merytoryczne jak i formalne stawiane tego typu opracowaniom. Wnosi ona znaczący wkład do dziedziny naukowej reprezentowanej przez Autorkę zwłaszcza w aspekcie syntezy etynylo(dimetylosiloksy) podstawionych oktasilseskwioksanów oraz typu double-decker, a także wykorzystania pochodnych oktasilseskwioksanów jako reagentów w następczym procesie hydrosililowania.

W tym aspekcie stwierdzam, że wniosek dr Beaty Dudziec spełnia kryteria określne w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami, Dz. U. z 2005 r. poz. 1365; Dz. U. z 2010 r. poz. 620; Dz. U. z 2010 r. poz. 1228 oraz Dz. U. z 2011 r. poz. 455; Dz. U. z 2014 r. poz. 1388) i wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie dr Beaty Dudziec do dalszych etapów procedury habilitacyjnej oraz o nadanie jej stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych dyscyplina chemia.





