



Wrocław, 05-10-2020

prof. dr hab. Sławomir Szafert

tel: +48 (71) 375 71 22

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

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Magdaleny Marii Grzelak

pt. „Synteza i charakterystyka nowych organo- i germafunkcyjnych poliedrycznych silseskwioksanów”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Magdaleny Marii Grzelak zatytułowana „Synteza i charakterystyka nowych organo- i germafunkcyjnych poliedrycznych silseskwioksanów” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w zakładzie Chemii Metaloorganicznej pod kierunkiem prof. dr. hab. Bogdana Marcińca, promotora pracy.

Rozprawa, w której skład wchodzi pięć oryginalnych publikacji naukowych, opisuje wyniki prac badawczych z obszaru syntezy nowych układów IC-POSS (ang. *incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxanes*) i CC-POSS (ang. *completely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxanes*) z tym, że w wielu przypadkach otrzymywanie nowych pochodnych oparte było o procesy katalityczne z udziałem podstawnika winylowego lub allilowego i katalizatora platynowego lub rodowego. W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano bogatą serię nowych związków, z których część można opisać jako klasyczne związki molekularne, a część jako układy o charakterze materiałowym. W tym drugim przypadku mam na myśli mocno rozbudowane struktury, w których fragmenty zawierające atom germanu (fragmenty organogermiowe) spinają dwie klatki POSS lub tworzą układ polimerowy (głównie praca **P4**).

Mówiąc bardziej szczegółowo rozprawa opisuje: (1) otrzymywanie małocząsteczkowych związków germananowych do użycia w reakcjach z klatkowymi



silanolami (praca **P1**), (2) syntezę mono, di, tri i tetrafunkcyjnych germasilsekwioksanów oraz ich analogów krzemowych (prace **P1** i **P2**), (3) otrzymywanie pochodnych IC-POSS z grupami diorganowinylosiloksanowymi uzyskanymi w wyniku hydrosililowania przy użyciu katalizatorów platynowych lub katalizatora rodowego (prace **P2-P4**), (4) badania aktywności układów kinetycznych wcześniej wspomnianej reakcji hydrosililowania (prace **P2-P4**), (5) modyfikację za pomocą winylogermananów i allilogermananów (i) związków POSS o strukturze zamkniętej klatki oraz (ii) sferosilikatów (praca **P3**), (6) syntezę układów typu dumbbell oraz układów polimerycznych w oparciu o diwinylo oraz diallilogermanany (praca **P4**), oraz (7) syntezę multi-podstawionych dwufunkcyjnych silsekwioksanów oraz sferosilikatów posiadających fragment organogermanowy (praca **P5**).

W wyniku prac otrzymano i scharakteryzowano kilkadziesiąt nowych germanowych pochodnych silsekwioksanów oraz sferosilikatów znacząco wzbogacając dotychczas istniejącą paletę tych związków. Jak udało mi się zauważyć - przeglądając części eksperymentalne opublikowanych prac - wiele związków otrzymano na skalę gramów, co ma istotne znaczenie dla potencjalnego rozwoju tych układów w sensie komercyjnym. Myślę, że ten typ myślenia nie jest doktorantce obcy, gdyż w jej dorobku znalazł się także jeden patent oraz dwa zgłoszenia patentowe, a to musi wynikać z chęci umiejscowienia tych związków jako produktów na rynku komercyjnym.

Całość zaprezentowanych badań jak i podejście - nazwę je syntetyczno-komercyjne - wpisuje się doskonale w tematykę obszarów badawczych uprawianych w ostatnich latach przez promotora pracy prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Zaprezentowane w rozprawie badania są na bardzo wysokim poziomie, co wynika z ogromnego doświadczenia promotora oraz całego Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w obszarze chemii germano i krzemoorganicznej. Powtórzę także w tej recenzji to, iż można śmiało powiedzieć, że chemia krzemoorganiczna jest jedną ze specjalności Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza stanowiąc jeden z jego znaków rozpoznawczych, a mnóstwo wyników powstało przy udziale promotora prof. dra hab. Bogdana Marcińca, który jest jednocześnie



współautorem wszystkich pięciu prac stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy oraz jest współautorem wielu komunikatów prezentowanych przez kandydatkę do stopnia doktora na licznych konferencjach naukowych.

Przechodząc do samej rozprawy to jest ona jak już wspomniano zbiorem pięciu publikacji naukowych, która to konstrukcja jest zgodna z wymogami ustawowymi. Część zawierająca kopie publikacji do których dołączono tzw. *supplementary information* stanowiące zbiór charakterystyk poszczególnych związków oraz opisy metod syntetycznych poprzedzona jest przez kilka rozdziałów podsumowujących wyniki opisane w publikacjach. Ta część zawiera wprowadzenie literaturowe, cele pracy oraz właściwe omówienie publikacji składających się na rozprawę. Jest to bardzo użyteczna dla recenzenta polskojęzyczna część rozprawy, bo jednak - być może drugi recenzent ma odmienne zdanie - łatwiej i wygodniej jest nam (przynajmniej mnie) czytać tekst napisany po polsku. Ten fragment rozprawy jest w mojej opinii napisany bardzo starannie i doskonale opisuje rezultaty przedstawione w opublikowanych pracach naukowych. Pomimo tego, że trudno jest krytykować coś, co jest efektem solidnego wysiłku to jednak - doceniając fakt ładnego zredagowania przez doktorantkę tej części - uznaję, że jest ona zbyt obszerna. Jeszcze raz, nie chcę, aby tę uwagę traktować jako zarzut w ścisłym tego słowa znaczeniu, ale długość tej części dorównuje niektórym widzianym przeze mnie na własne oczy rozprawom doktorskim pisany w tradycyjnej formie (ta część liczy aż 88 stron wliczając w to część zawierającą odnośniki literaturowe). Chodzi o to, że w założeniu konstrukcja pracy doktorskiej jako zbioru publikacji ma skrócić prace nad nią, co w tym wypadku pewnie miało miejsce, ale nie do takiego stopnia jak chcielibyśmy to rozumieć. Przepraszając, że poświęcam temu tak dużo uwagi to uzasadniam, że to wynika z faktu, że ponieważ pisanie rozpraw w tej formie jest coraz powszechniejsze to uciera się pewnie zwyczaj. Wiemy wszyscy, że doktoranci przyglądają się powstającym schematom i potem je często powielają, a to może z czasem doprowadzić do tego, że powstawać będą dwie *de facto* rozprawy: jedna w formie tradycyjnej, a druga jako zbiór publikacji. Dla mnie część opisowa na 20-30 stron byłaby w



zupełności wystarczająca. Konkludując, jednak dziękuję doktorantce za tę część, bo mimo wszystko było to bardzo wygodne dla mnie jako recenzenta.

Przechodząc do oceny merytorycznej to we wstępie doktorantka bardzo ładnie i przejrzysto opisuje różnorodność i bogactwo struktur silseskwioxanowych zwracając uwagę na to jak wrażliwe na warunki jest wysokowydajne otrzymywanie tego typu układów (drobne zmiany warunków reakcji powodują powstanie zupełnie różnych związków przy wykorzystaniu tych samych ilości tych samych substratów). To bardzo ważne w kontekście prowadzonych prac badawczych, bo daje czytelnikowi okazję na zrozumienie złożoności projektu badawczego opisanego w rozprawie.

Cała ta część jest zaopatrzona w bardzo ładną grafikę, która była szalenie pomocna w zrozumieniu metodyki badań i idei za nią stojących i jednocześnie zawierała bardzo dużą ilość odnośników literaturowych (aż 179 pozycji dla całego wstępu), co pokazuje - zakładając, że autorka rozprawy je zna, a z pewnością tak jest - że obszar badawczy został dobrze spenetrowany i badania prowadzone były przy pełnej świadomości tego, co zostało już zrobione i co może stanowić oryginalny wynik. Widać, że to się powiodło, gdyż wyniki zostały bardzo dobrze opublikowane, co świadczy o tym, że recenzenci w pełni docenili otrzymane rezultaty. Bardzo solidnie opisane są modyfikacje różnego typu IC-POSS powstałe w wyniku hydrosililowania, O-metalacji, arylowania, czy reakcji Hecka. Choć oczywiście zdaję sobie sprawę, że temat nie mógł zostać całkowicie wyczerpany, to podobało mi się, że w tym kontekście wyraźnie zaprezentowano wyniki otrzymane przez grupy badawcze macierzystego wydziału doktorantki, co dowodzi, że know-how w tym obszarze jest na Wydziale Chemii UAM znakomity. Bardzo ciekawa jest także część opisująca germasilseskwioxany, które stanowiły centrum zainteresowań badawczych doktorantki. To bardzo interesująca i wciąż rozwijająca się problematyka badawcza. Wszystkie niuanse związane z syntezą germasilseskwioxanów zostały tu zaanonsowane.

Mam trzy drobne uwagi do tej części, na które chciałbym uzyskać odpowiedź/komentarz w trakcie obrony:



- (1) strona 21: autorka pisze, że silseskwioksany charakteryzują się określoną masą. To oczywiście prawda, ale w zasadzie wszystkie związki molekularne tym się charakteryzują i nie do końca zrozumiałem, co autorka chciała przez to powiedzieć,
- (2) strona 22 linia 4 od końca: halogen nie jest grupą organiczną,
- (3) strona 27, linia 7 od końca: choć intuicyjnie rozumiem to ciekaw jestem, co oznacza w przypadku syntezy IC-POSS „rozsądna wydajność”.

Ważny jest fragment opisujący cele pracy. Tego typu fragmentu nie ma w publikacjach (no może w jakiejś skróconej formie), a motywacja do podjęcia badań jest myślą ważną, bo daje też czytającemu trochę informacji na temat tego jak trudne wyzwania/cele stawia sobie badacz, co z kolei świadczy w jakimś sensie o jego/jej ambicjach naukowych. Tutaj cele zostały jasno sformułowane i na tyle, na ile znam tematykę badań nad silseskwioksanami, to stwierdzam, że cele są ambitne, a przede wszystkim ciekawe i unikalne.

Przechodząc do komentarza uzyskanych wyników to - z mojego punktu widzenia - jest tu kilka bardzo interesujących rezultatów. Oprócz zasadniczych osiągnięć (o czym za chwilę), bardzo interesująca jest w moim odczuciu seria otrzymanych monomerów organogermanowych - germananów, takich jak chlorodimetylowinylogermanan, dichlorometylowinylogermanan, dichloroetylowinylogermanan oraz dichlorofenyloxylogermanan, które służyły jako substraty do modyfikacji IC/CC-POSS. Patrząc na te związki może się wydawać, że to banalne do syntezy układy, ale ich otrzymanie mogło nie być tak proste jak można by tego oczekiwać i osobiście uznaję to za interesujący rezultat przeprowadzonych prac badawczych. Wydaje się - i okazało się to prawdą - że otrzymane germanany są idealne do modyfikacji fragmentów silanolowych w IC/CC-POSS, choć jak pisze autorka ich reaktywność jest generalnie niższa niż odpowiednich analogów krzemowych, co nie jest zaskakujące w świetle dotychczasowej wiedzy na temat metaloorganicznej chemii obu pierwiastków. Jeśli opisane do ich otrzymania metody są oryginalne (choć zdaje sobie sprawę, że bazują na opisanych w literaturze precedensach) i



dają dobre wydajności to mogą nawet zostać uznane za atrakcyjne z biznesowego punktu widzenia, gdyż jak pisze autorka, na razie są to układy komercyjnie niedostępne.

Inicjująca cykl praca (*Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3337-3342) przedstawia syntezę winylo-fukcjonalizowanych silseskwioksanów oraz germasilseskwioksanów. To czysto syntetyczna praca pozwalająca uzyskać dostęp do szeregu interesujących związków, które były prekursorami kolejnych pochodnych. Ani w stosunku do tej pracy, ani kolejnych nie będę się ustawiał w roli ich recenzenta, ponieważ przeszły już one ten proces z powodzeniem u poszczególnych edytorów i nie warto robić tego wysiłku tym bardziej, że w żadnej nie zauważyłem rzeczy, które spowodowałyby u mnie chęć ich komentowania. Wszystkie związki (w pracy **P1**) otrzymano z bardzo dobrymi wydajnościami (ok. 90%) i zostały dobrze scharakteryzowane. Kandydatka do stopnia pisze, że otrzymanie pochodnych germanowych było wolniejsze, co jest prawdą, ale wydłużenie czasu reakcji z 2 do 2.5 godziny (w porównaniu z substratami krzemowymi) nie jest w mojej opinii znaczące (choć jakies oczywiście jest). Otrzymane w tej pracy związki były następnie użyte do otrzymania kolejnych pochodnych w wyniku reakcji hydrosililowania (*Inorg. Chem.* **2020**, 59, 7830-7840), które testowano przy wykorzystaniu kilku katalizatorów platynowych oraz katalizatora rodowego. Otrzymane wyniki były bardzo dobre tj. otrzymano głównie β -produkty. Aktywność i selektywność katalizatorów była porównywalna, choć dla pewnych pochodnych katalizator Karstedta okazał się najbardziej efektywny dając produkt z selektywnością przeciwną do reguły Markownikowa (anty-Markownikow). Tutaj nasuwa mi się pytanie, które może wynikać z mojej niepełnej wiedzy na temat reakcji hydrosililowania. W wielu pracach czytam, że w reakcjach hydrosililowania pochodnych winylowych silseskwioksanów najlepsze wyniki daje katalizator Karstedta. Jaki jest w Pani opinii sens robienia screening-u katalizatorów w momencie, gdy ten katalizator daje bardzo dobrą selektywność i wydajność? Czy może wynika to z tego, że w pewnych przypadkach pożądane byłoby otrzymanie α -produktów?



Mam też przy tej okazji pewną uwagę krytyczną. Kilka związków opublikowanych w pracy **P2** (*Inorg. Chem.*) było już opisanych w pracy **P1** (*Eur. J. Inorg. Chem.*). Nie wydaje mi się, aby było konieczne umieszczanie w części eksperymentalnej jakiejś pracy opisu syntezy związku, którego otrzymywanie zostało już wcześniej opublikowane. Czytając obie metody nie widzę zasadniczych różnic, zatem można było zacytować pierwszą pracę w kontekście otrzymywania tych pochodnych.

W odróżnieniu od omówionych już dwu prac, praca trzecia (*Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5055-5063) traktuje głównie o modyfikacji całkowicie skondensowanych silseskwioksanów typu mono-decker i double-decker oraz wybranych sferosilikatów za pomocą fragmentów organogermanowych w wyniku reakcji hydrosililowania. To bardzo solidnie zrobiona praca i nie mam żadnych wątpliwości, co do poprawności uzyskanych wyników. Także tutaj po raz kolejny zastanawiałem się nad sensownością screening-u katalizatorów, bo po raz kolejny katalizator Karstedta okazał się najlepszy, choć w niektórych przypadkach doskonale spisywał się także katalizator Speiera.

To podejście było niejako kontynuowane w pracy **P4** (*Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1598-1604) z tym, że tutaj użyto ciekawych diwinylo i diallilogermananów, co spowodowało, że otrzymano bardziej rozbudowane struktury łącznie z bardzo interesującym związkiem polimerowym. Jak zdążyłem się zorientować polimer ten był całkiem dobrze rozpuszczalny, co jest dosyć zaskakujące, ale jego charakterystyka była na moment publikacji dosyć oszczędna. Jestem ciekaw, czy w ostatnim czasie cokolwiek więcej wiadomo na temat tego polimeru.

Ostatnia z cyklu praca prezentuje związki krzemowo-germanowe na bazie silseskwioksanów i sferosilikatów, do których wprowadzono kilka fragmentów organogermanowych. Zważywszy na fakt, że na każdym ramieniu może dojść do hydrosililowania z różną selektywnością spodziewane mieszaniny mogły okazać się bardzo złożone. Wszystkie otrzymane związki zostały dobrze scharakteryzowane i wykazano, że selektywność takiego multi-podstawienia jest bardzo dobra.



Cała praca, o czym już wspomniano, to zbiór pięciu publikacji naukowych. We wszystkich doktorantka jest pierwszym autorem, a prace zawierają jednego (jedna praca), bądź dwóch (trzy prace), bądź trzech (jedna praca) autorów nie licząc promotora, który w trzech pracach jest autorem korespondencyjnym (doktorantka jest autorem korespondencyjnym w czterech pracach; dwie mają dwóch autorów korespondencyjnych). Wszystkie prace zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu w latach 2017-2020 (European Journal of Inorganic Chemistry, IF = 2.578; Dalton Transactions, IF = 4.052; Inorganic Chemistry, IF = 4.850; Chemistry – An Asian Journal, IF = 3.698).

Rozprawa oprócz skomentowanej już przeze mnie części opisowej zawiera także: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy i ankietę dorobku naukowego doktorantki, podsumowanie i wnioski, literaturę oraz wykaz stosowanych skrótów. Rozprawa zawiera także wymagane dla tej formy oświadczenia współautorów.

W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano i scharakteryzowano istotną liczbę nowych pochodnych POSS oraz wykonano dużą liczbę eksperymentów katalitycznych w celu znalezienia optymalnych warunków dla poszczególnych reakcji hydrosililowania. Widać, że doktorantka świetnie zna szereg technik eksperymentalnych zarówno syntetycznych jak i tych służących charakterystyce związków (głównie technik NMR oraz spektrometrię mas).

Należy dodać, że doktorantka oprócz opublikowania pięciu prac wchodzących w skład przedstawionej mi do recenzji rozprawy jest jeszcze współautorką pięciu innych prac naukowych także opublikowanych w czasopismach o bardzo dobrych współczynnikach wpływu, które ukazały się w latach 2016-2020. Jest także - o czym już wspomniano - współautorką jednego patentu oraz dwóch zgłoszeń patentowych jak również licznych wystąpień konferencyjnych w kraju i za granicą, na których prezentowała wyniki swoich prac badawczych zarówno w formie plakatów jak i (aż dwudziestu dwóch) ustnych komunikatów. Sprawia to, że jej dorobek uznaję za znakomity (na tym etapie kariery naukowej) i mam



nadzieję, że pozwoli on jej (o ile taki jest plan doktorantki) na zdobycie bardzo dobrego stażu podoktorskiego, który jak już dziś wiemy, staje się niezbędnym warunkiem kontynuowania kariery akademickiej (chyba, że plany są inne).

Doktorantka brała także udział w realizacji kilku projektów badawczych finansowanych ze źródeł krajowych (głównie NCN) i co bardzo ważne, kierowała także jednym projektem badawczym (grant Preludium), co jest odrębnym, również bardzo ważnym doświadczeniem.

Konkludując stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana z dużym zainteresowaniem rozprawa p. mgr Magdaleny Marii Grzelak spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały według mnie w pełni osiągnięte i - gratulując od razu doktorantce, promotorowi i wydziałowi chemii UAM - z uznaniem wnoszę o dopuszczenie p. mgr Magdaleny Marii Grzelak do dalszych etapów przewodu doktorskiego i wnioskuję o wyróżnienie jej pracy.

Z wyrazami uznania,

prof. dr hab. Sławomir Szafert