

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Jagodziński

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska

Zakład Chemii Organicznej

### **Ocena pracy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr Grzegorza Hreczycho**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa habilitacyjna dr Grzegorza Hreczycho p.t. „Katalityczne reakcje addycji i sprzęgania związków zawierających wiązanie heteroatom-wodór z nienasyconymi związkami krzemo i germanoorganicznymi” jest zbiorem siedmiu opublikowanych prac naukowych oraz patentu, o sumarycznym impact factor z pięciu ostatnich lat  $IF = 22.872/22.516/21.862$ . Sześć prac jest współautorskich, a tylko jedna jest samodzielna. Wybór tematu rozprawy uznać należy za ciekawy i ambitny. Ciekawy dlatego, że wśród związków krzemoorganicznych spotyka się wiele związków o znaczeniu praktycznym, ambitny zaś, ponieważ wiele lat badań w tym zakresie pozornie zawęziło tu pole do nowych spostrzeżeń o istotnym znaczeniu praktycznym. Rozprawa dr Hreczycho wykazuje jednak, że przy kompleksowym potraktowaniu prowadzonych badań, łącząc prace syntetyczne z wielokierunkowymi dociekaniem mechanistycznymi i strukturalnymi, nie tylko można znaleźć zasadnicze luki w wiedzy o związkach krzemo- i germanoorganicznych, ale także luki te wypełnić materiałem mającym wszelkie walory nowości naukowej. Celem naukowym jaki postawił sobie Habilitant, było badanie procesów addycji i sprzęgania nienasyconych związków krzemu i germanu ze związkami zawierającymi wiązanie heteroatom-wodór w obecności kompleksów metali przejściowych oraz opracowanie nowej, katalitycznej metody funkcjonalizacji powierzchni krzemionki. Recenzowana praca dzieli się na dwie części. W pierwszej z nich dr Hreczycho przedstawia badania nad syntezą siloksanów oraz germanosiloksanów na drodze procesów *O*-metalacji. Wykorzystał tutaj odkrytą przez prof. Marcińca katalityczną reakcję sililującego sprzęgania, którą rozszerzył na inne winylometaloidy. Wykazał, że hydrydowe kompleksy rutenu (II), a w szczególności  $RuHCl(CO)(PCy_3)_2$  są aktywnymi katalizatorami nieopisanego w literaturze procesu

*O*-sililowania silanoli nienasyconymi związkami krzemu i prowadzą do syntezy niesymetrycznych siloksanów. Dr Hreczycho maksymalną konwersję silanoli uzyskał stosując nadmiar olefiny w stosunku do silanolu (od 1:2 do 1:4), ale równocześnie zaobserwował powstawanie ubocznego produktu sililującego sprzęgania, a mianowicie 1,2-bis(sililo)etenu. W przypadku reakcji pomiędzy silanolami, a alkoksypodstawionymi winylosilanami proces przebiegał prawie ze 100% selektywnością. W celu określenia mechanizmu reakcji sprzęgania winylosilanów z silanolami w obecności hydrydowego kompleksu rutenu (II) Habilitant przeprowadził badania stechiometryczne. Wykorzystując spektroskopię  $^1\text{H}$  NMR oraz analizę GC/MS zaobserwował, że w badanym procesie oprócz pożądanego produktu, następuje odtwarzanie hydrydowego kompleksu rutenu. Wyniki tych badań pozwoliły dr Hreczycho przedstawić propozycję mechanizmu reakcji *O*-sililowania silanoli winylosilanami. Pozytywne wyniki tych badań były dla Habilitanta inspiracją do zaadoptowania opracowanej metodologii w modyfikacji krzemionki na drodze katalitycznej reakcji *O*-sililowania grup hydroksylowych obecnych na jej powierzchni. Silanizacja krzemionki CPG winylosilanem miała na celu otrzymanie matrycy, którą dr Hreczycho z powodzeniem zastosował do syntezy fragmentów DNA.

Następne badania, które są logicznym rozwinięciem wcześniejszych obserwacji dotyczyły wykorzystania 2-metyloallilosilanów oraz silanoli do syntezy siloksanów. Przeprowadzone testy katalityczne w układzie tris(trimetylosiloksy)silanol, 2-metyloallilodimetylowinylosilan oraz  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ , jak i dane uzyskane z analizy widm NMR i chromatografii GC/MS pozwoliły Habilitantowi wykazać, że badany proces przebiega na drodze sprzęgania olefiny krzemoorganicznej i silanolu z eliminacją cząsteczki izobutyleny w kierunku pożądanego siloksanu. Metodę tą wykorzystał następnie do syntezy germanosiloksanów. Przeprowadzone badania wykazały, że proces *O*-germylowania 2-metyloallilotrietylogermananu silanolami przebiega selektywnie i wydajnie. Podobne warunki katalizy dr Hreczycho zastosował w syntezie oligosiloksanów oraz germanosiloksanów na drodze *O*-metalacji silanodioli z 2-metyloallilosilanami oraz 2-metyloallilogermanianami. Habilitant musiał najpierw otrzymać trwale w środowisku słabych kwasów Lewisa diole i dopiero mając wyselekcjonowane trwałe substraty mógł przeprowadzać optymalizację warunków procesu sprzęgania odpowiednich silanodioli z allilowymi związkami krzemu oraz germanu. Opracowana metoda jest nowym, nieopisanym dotąd w literaturze przykładem zastosowania silanodioli w selektywnej syntezie siloksanów oraz germanosiloksanów. Habilitant przeprowadził także rozpoznanie możliwości syntezy polimerów



krzemoorganicznych na drodze sprzęgania izopropylo podstawionych silanodioli z diallilopodstawionymi związkami krzemu oraz germanu, które zakończyły się sukcesem jedynie w przypadku reakcji tetraizopropylo dihydroksydisiloksanu z di(2-metyloallilo)dimetylosilanem. Ważnym aspektem pracy habilitacyjnej jest także opracowanie efektywnej metody syntezy funkcjonalizowanych siloksanów z komercyjnie dostępnymi i stabilnymi alkoksylsilanami. Habilitant optymalizując warunki reakcji zaobserwował, że reakcja z udziałem mieszaniny równomolowej ilości wody i *n*-heptoksytriizopropylosilanu prowadzi wyłącznie do produktów hydrolizy alkoksylsilanu. Stwierdził także, że dopiero dodatek w kolejnym etapie do mieszaniny reakcyjnej jednego ekwiwalentu 2-metyloallilodimetylowinylosilanu prowadzi do powstawania oczekiwanego produktu przy 60% konwersji silanu i minimalnym powstawaniu produktów ubocznych.

Druga część badań rozprawy habilitacyjnej dr Hreczycho dotyczy syntezy funkcjonalizowanych związków krzemu w procesach sprzęgania oraz addycji. W badaniach tych wykorzystał potencjał procesów hydrosililowania, silulującego sprzęgania oraz hydrosulfidowania w selektywnej syntezie organofunkcyjnych związków krzemu, modyfikacji zsyntezowanych wcześniej siloksanów oraz syntezie alkoksypodstawionych dendronów krzemoorganicznych użytych do modyfikacji powierzchni szkła.

Ciekawym aspektem tego etapu badań było opracowanie pierwszej katalitycznej, selektywnej i wydajnej metody addycji aromatycznych i alifatycznych tioli do nienasyconych związków krzemu. Badania te są ważne i aktualne ponieważ szereg produktów addycji tioli do allilosilanów znalazło praktyczne zastosowanie w biologii, medycynie, nanotechnologii i innych pokrewnych dziedzinach. Kolejny etap badań przedstawiony przez Habilitanta w tej części rozprawy, dotyczy opracowania nowych metod syntezy siloksanów w procesie *O*-sililowania 2-metyloallilosilanów - silanolami, silanodiolami oraz alkoksylsilanami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu jako katalizatora. Wysoką efektywność przeprowadzonych procesów hydrosililowania, a także doświadczenie nabyte w trakcie prowadzenia tych badań dr Hreczycho wykorzystał następnie w badaniach nad syntezą nowych difunkcyjnych dendronów krzemoorganicznych zawierających w swojej budowie zarówno podstawniki alkoksylowe jak i epoksydowe lub aminowe. Opracował nową, efektywną metodę syntezy trudnych do otrzymania innymi sposobami difunkcyjnych dendronów, w której kluczową rolę odgrywa selektywny proces hydrosililowania etoksytriwinylosilanu 1,2-bis(dimetylosililo)etanem w obecności kompleksu platyny.

Mimo złożoności procesu syntezy tego typu połączeń Habilitant z powodzeniem przeprowadził szereg syntez otrzymując dendrony zawierające w swojej strukturze grupy alkoksylowe, które następnie osadził na powierzchni płytek szklanych w procesie hydrolytycznej kondensacji otrzymując w ten sposób matryce do wiązania biocząsteczek. Tak zmodyfikowane dendronami płytki szklane są aktualnie badane pod kątem zastosowania jako sondy przeciwciał. Badanie te prowadzone są we współpracy z Katedrą Histologii i Embriologii Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

Całość przedstawionego w rozprawie materiału stanowi niewątpliwie poważny i w pełni oryginalny dorobek naukowy. Materiał ten uszeregowany jest logicznie i przedstawiony w sposób jasny i zwięzły. Racjonalna dyskusja zarówno strategii postępowania jak i otrzymanych wyników świadczy o precyzji języka naukowego Habilitanta, znajomości literatury przedmiotu oraz umiejętności krytycznej analizy danych.

Ogólny dorobek naukowy dr Grzegorza Hreczycho obejmuje 27 publikacji o łącznym impact factor,  $IF=82.798$ , jeden patent oraz 5 zgłoszeń patentowych (w tym jedno międzynarodowe), 5 wystąpień ustnych oraz 24 komunikaty prezentowane na sympozjach krajowych i zagranicznych. Łączna liczba cytowań wg. bazy Scopus wynosi 160 (114 bez autocytowań), a indeks Hirscha wynosi  $H = 8$ . Habilitant może poszczycić się także udziałem w 5 projektach badawczych oraz grantie promotorskim.

Dr Hreczycho posiada także doświadczenie pedagogiczne. Prowadził proseminaria dla studentów Wydziału Chemii UAM z podstaw chemii nieorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej oraz zajęcia fakultatywne z silikonów. Ponadto sprawował opiekę nad studentami realizującymi indywidualny tok studiów oraz przygotowującymi prace magisterskie.

W podsumowaniu stwierdzam, że zarówno rozprawa habilitacyjna dr Grzegorza Hreczycho, jak i cały Jego dorobek naukowy zasługują na dobrą opinię i całkowicie spełniają wymogi stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego. W związku z tym występuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy habilitacyjnej i dopuszczenie dr Grzegorza Hreczycho do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Szczecin, 17. 07. 2015r.

