



Wrocław, 29-06-2020

prof. dr hab. Sławomir Szafert

tel: +48 (71) 375 71 22

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

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Kingi Stefanowskiej

pt. „Synteza i charakterystyka nienasyconych poliedrycznych silseskwioksanów i sferokrzemianów na drodze reakcji hydrosililowania”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Kingi Stefanowskiej zatytułowana „Synteza i charakterystyka nienasyconych poliedrycznych silseskwioksanów i sferokrzemianów na drodze reakcji hydrosililowania” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w zakładzie Chemii Metaloorganicznej pod kierunkiem dr. hab. prof. UAM Piotra Pawlucia, promotora pracy, oraz p. dr. hab. inż. prof. UAM Jędrzeja Walkowiaka, pełniącego funkcję promotora pomocniczego. Jest to typowa i bardzo solidnie wykonana praca syntetyczna z obszaru katalizy i dotyczy najogólniej rzecz ujmując wykorzystania reakcji hydrosililowania do otrzymywania nowych układów makromolekularnych na bazie poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów (POSS) typu T₈ oraz strukturalnie podobnych sferosilikatów (SPHS). Warunkiem wykorzystania obu układów (POSS oraz SPHS) jako platform do utworzenia nowych makromolekuł była obecność w nich jednego lub kilku ugrupowań SiH, usytuowanych (odpowiednio) na jednym bądź kilku ramionach bocznych.

W swej zasadniczej części, rozprawa dotyczy selektywnej i wysokowydajnej, katalizowanej związkami platyny, syntezy (1) monoalkenyłowych pochodnych silseskwioksanów, (2) oktaalkenyłowych pochodnych sferokrzemianów, (3) 1,2-(E)-dipodstawionych oraz 1,1,2-(E)-tripodstawionych monoalkenyłowych pochodnych silseskwioksanów oraz (4) silseskwioksanowych pochodnych but-3-en-1-ynowych oraz buta-



1,3-dienowych. Ponadto w wyniku prac scharakteryzowano kilkadziesiąt nowych pochodnych silseskwioksanów oraz sferosilikatów istotnie wzbogacając istniejącą paletę tych związków, co ma ogromne znaczenie dla rozwoju tego segmentu chemii, niezwykle dziś popularnego ze względu na istotny potencjał aplikacyjnych tych pochodnych w różnych obszarach komercyjnych, o czym pisze doktorantka w części opisującej opublikowane już prace badawcze.

Otrzymane przez doktorantkę wyniki bazują zasadniczo na wykorzystaniu reakcji hydrosililowania, które to przekształcenie znajduje się od lat w repertuarze podstawowych przekształceń szeroko wykorzystywanych przez „krzemoorganików”. Chemia tego typu jest - można śmiało powiedzieć - jedną ze specjalności Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza i stanowi jeden z jego znaków rozpoznawczych. Na bazie tych badań powstały już na tym Wydziale dziesiątki (jeśli nie setki) bardzo dobrych i dobrze cytowanych prac naukowych, które są zazwyczaj publikowane w bardzo dobrych czasopismach o istotnym współczynniku wpływu. Wiele z tych prac powstało przy udziale promotora i promotora pomocniczego oraz ich nauczyciela prof. dra hab. B. Marcińca, który jest współautorem dwóch prac stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy oraz jest współautorem wielu komunikatów prezentowanych przez kandydatkę do stopnia doktora na licznych konferencjach naukowych.

Opisane w rozprawie badania wyśmienicie wpisują się także w tematykę badawczą od lat uprawianą przez promotora pracy dra hab. prof. Piotra Pawlucia, którego doskonały dorobek miałem okazję i przyjemność oceniać w trwającej chyba jeszcze i - mam nadzieję - zmierzającej już do szczęśliwego końca - procedurze nadania mu tytułu profesora. Warto także dodać, że choć reakcja hydrosililowania jest dość powszechna, to badania nad nią są nadal bardzo aktualne i prace w tym obszarze cieszą się niezmiennie sporym zainteresowaniem świata naukowego ze względu na fakt, że daje ona bardzo dobre wydajności, jest tzw. *atom-economy* i ma znaczenie komercyjne, gdyż dzięki niej możliwe jest otrzymanie



szeregu bardzo interesujących dla przemysłu pochodnych z dużą wydajnością i selektywnością.

Sama rozprawa jest zbiorem czterech publikacji naukowych, która to konstrukcja jest zgodna z wymogami ustawowymi. Część stanowiąca niejako streszczenie uzyskanych wyników tj. opisująca wyniki przedstawione w publikacjach jest w mojej opinii napisana bardzo poprawnie i dobrze podsumowuje rezultaty przedstawione w pracach naukowych. Ten fragment jest bardzo przydatny dla recenzenta (przynajmniej był dla mnie) i czytało się go łatwo, dzięki także temu, że zaopatrzony był w grafikę, która pomagała zrozumieć metodykę badań i ideologię (w sensie wyznaczonych celów) za nią stojącą. Tutaj mam drobną uwagę i pytanie. Uwaga dotyczy tego, że przy opisie sferosilikatów, które przedstawiono za pomocą ogólnego wzoru $(RR'_2SiO)_8Si_8O_{12}$ nie opisano czym są podstawniki R' (z późniejszego tekstu wynika, że są to głównie grupy metylowe). Ponadto pojawia się na Rysunku 1 podstawnik X, który został opisany jako reaktywna grupa funkcyjna, ale chyba najczęściej był nią atom wodoru, który jest już opisany jako R. To tylko drobne zamieszanie (o ile wszystko poprawnie zrozumiałem), ale należy dbać o takie drobne szczegóły, aby czytelnik nie tracił zbyt dużo czasu na dojście do tego, co tak naprawdę jest najbardziej reaktywnym elementem danej struktury. Pytanie z kolei dotyczy tego, co doktorantka ma na myśli mówiąc (patrz znów Rysunek 1), że „obojętne grupy wpływają na kompatybilność” związku. Kompatybilność w stosunku do czego? Nie jest to oczywiście ważne i chyba intuicyjnie wyczuwam o co chodzi, ale znowu chciałbym doprecyzować ten drobny i w sumie nieistotny wątek.

Co jest jednak ważniejsze to to, że nie znalazłem w tym fragmencie rozprawy, używanych często w nadmiarze przez ludzi środowiska chemicznego, sformułowań kolokwialnych lub niezbyt fortunnych. Bardzo nieliczne są także tzw. literówki.

Cała praca, o czym już wspomniano, stanowi zbiór czterech publikacji naukowych. W dwu z nich autorka jest pierwszym autorem, a w jednej jest autorem drugim. W ostatniej pracy zaznaczono, że wkład autora pierwszego i drugiego jest jednakowy. Wszystkie prace



zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu w latach 2017-2019 (*Dalton Transactions*, IF = 4.099; *Chemistry - An Asian Journal*, IF = 3,698; *ChemCatChem*, IF = 4.495 oraz *Journal of Catalysis*, IF = 7.723). Rozprawa zaopatrzona jest także w zestaw skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, ankietę dorobku naukowego doktorantki, opis publikacji wchodzących w skład rozprawy obejmujący wprowadzenie i uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej, opis celów, przedstawienie wyników badań oraz ich omówienie, podsumowanie i wnioski oraz literaturę. Rozprawa zawiera także wymagane dla tej formy oświadczenia współautorów oraz - co oczywiste - kopie prac stanowiących serce rozprawy, którym towarzyszą (i) opisowa część eksperymentalna oraz (ii) wyniki badań spektroskopowych i innych (spektrometria mas, wyniki badań kinetycznych, itp.), które stanowiły tzw. *supporting information* dla wysłanych do poszczególnych czasopism publikacji. Przedstawiony materiał jest zatem bardzo logicznie skonstruowany i dzięki takiemu jego uporządkowaniu całość czyta się/przeogląda bardzo sprawnie.

Konstrukcja rozprawy w formie zbioru prac sprawia, że dla recenzenta tej rozprawy praca jest z jednej strony łatwiejsza, a z drugiej jednak mniej wygodna. Łatwiejsza jest dlatego, że opracowany przez autorów publikacji (głównie doktorantkę) materiał badawczy został już poddany ocenie recenzentów (podczas procesu oceny dla czasopisma) i skoro zostały one opublikowane w tak dobrych periodykach to zapewne na to zasługiwały. Recenzenci Ci - w trakcie procesu oceny - zwrócili już zapewne uwagę na jakieś słabości (niewielkie jak przypuszczam) opisanych prac badawczych i te zostały usunięte, co zaowocowało przyjęciem prac do druku. W tym wypadku dalsze recenzowanie tych prac z mojej strony, choć mogłoby teoretycznie wykazać pewne niedociągnięcia (to - zaznaczam - tylko przypuszczenie) nie bardzo ma sens, bo nie zmieni to faktu jakim jest ich ukazanie się w domenie publicznej. Z kolei trudność oceny takiej pracy wynika z tego, że z obowiązku recenzenta muszę jednak dokonać oceny tych badań, co ma o tyle sens, że może przełożyć się na badania doktorantki w trakcie jej dalszej kariery naukowej (o ile taką planuje) lub może



spowodować, że promotor zwróci na pewne aspekty uwagę przy pracach nad kolejnymi rozprawami. Ten drugi przyczynek jest jednak nieważny, bo dokonujemy oceny rozprawy doktorskiej, a nie planów badawczych grupy naukowej prof. P. Pawlucia, które i tak są zawsze bardzo dobrze zrobione i świetnie zaprojektowane.

Zatem w swej zasadniczej ocenie rozprawy ograniczę się do kilku pytań.

W pierwszej i drugiej pracy naukowej (*Dalton Transactions* oraz *Chemistry - An Asian Journal*) opisano reakcję hydrosililowania terminalnych oraz dipodstawionych acetylenów za pomocą monofunkcjonalizowanego POSS (*Dalton Transactions*) lub oktasferosilikatu $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. Czy w toku prac próbowano przeprowadzić reakcje dla alkinów posiadających silnie wyciągające elektrony grupy funkcyjne jak np. grupa estrowa. Z doświadczenia wiem, że są to bardzo ciekawe molekuly często reagujące odmiennie od innych alkinów. Czy próbowano analogicznych reakcji dla - także szalenie ciekawych - 1-halogenoalkinów? Pozwoliłoby to otrzymać pochodne alkenylowe z podstawnikiem halogenkowym, które można by łatwo poddać dalszej funkcjonalizacji (np. przy wykorzystaniu sprzęgania Sonogashiry).

W kolejnej pracy (*ChemCatChem*) do reakcji hydrosililowania używano związków butadiynowych. Muszę przyznać, że jako iż od wielu lat pracuję nad syntezą i charakterystyką związków poliynowych od razu miałem zilion pomysłów jak uzupełnić te badania o inne pochodne. Jednak ponieważ nie jest to miejsce na negocjowanie współpracy (zrobię to po wygaśnięciu pandemii) to chciałbym tylko zapytać, czy testowane były niesymetryczne związki diynowe, które można stosunkowo łatwo otrzymać w reakcji Cadiot-Chodkiewicza z terminalnego alkinu oraz pochodnej 1-bromo lub 1-jodoalkinu (z inną grupą końcową). Oczywiście skomplikowałoby to układ reakcyjny powodując możliwość powstania nowych pochodnych (regioizomerów), ale badania selektywności takiego procesu mogłyby być szalenie interesujące.

W ostatnie pracy tworzącej całość rozprawy badano heterogeniczny katalizator platynowy, który okazał się bardzo skuteczny w promowaniu reakcji hydrosililowania.



Wysokie wartości TON uzyskane dla tego katalizatora robią wrażenie i jest to - jak zresztą opisano - dobry przykład jak chemię można uczynić bardziej zieloną, co w obliczu dzisiejszych wyzwań jest bardzo istotne. Jedno pytanie jakie mam przy okazji tej pracy, to czy w opinii autorki reakcja przy użyciu tego katalizatora biegnie według takiego samego mechanizmu, czy może badania wskazują na jakieś różnice w porównaniu do katalizatora homogenicznego?

W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano i scharakteryzowano imponującą liczbę nowych związków (nie udało mi się poprawnie tej liczby podsumować). Wykonano ogromną liczbę eksperymentów w celu opisania procesów katalitycznych i znalezienia optymalnych warunków dla poszczególnych reakcji. Widać wyraźnie, że liczba wykonanych prac eksperymentalnych była ogromna.

Przedstawione w pracach (oraz w części opisowej rozprawy) wyniki są jasne i nie pozostawiają wątpliwości, co do uzyskanych wyników końcowych. Widać wyraźnie, że doktorantka może się pochwalić świetną znajomością szeregu technik eksperymentalnych, od typowej syntezy organicznej (w tym izolowanie i oczyszczanie produktów) poprzez badania spektroskopowe do katalizy. Widać ogromny wysiłek autorki nad pracami, które doprowadziły do spektakularnych wyników, o czym jednoznacznie świadczą pozycje publikacyjne. Dodać należy, że wszystkie otrzymane związki zostały bardzo poprawnie scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych (głównie technik NMR) oraz spektrometrii mas.

Warto podkreślić także, że doktorantka oprócz opublikowania prac wchodzących w skład rozprawy jest jeszcze współautorką sześciu innych prac naukowych również opublikowanych w czasopiśmie o bardzo dobrych współczynnikach wpływu, które ukazały się w latach 2017-2019. Jest także współautorką rozdziałów w ośmiu monografiach naukowych. Jeśli dodać do tego uczestnictwo w wielu konferencjach naukowych, na których zaprezentowała 13 komunikatów ustnych oraz przedstawiła 17 plakatów, to należy jednoznacznie stwierdzić, że dorobek ten sytuuje ją wśród naprawdę wybitnych doktorantów.



Ponadto doktorantka brała udział w realizacji kilku projektów badawczych finansowanych ze źródeł krajowych (głównie NCN). Co istotne, w jednym z nich była kierownikiem, co jest doświadczeniem niezwykle w mojej opinii ważnym. Dodatkowo odbyła już trzy staże naukowe oraz jest laureatką kilku konkursów (Preludium, DAAD, InnChem), co powoduje, że jej doświadczenie naukowe jest zdecydowanie ponadprzeciętne i robi naprawdę ogromne wrażenie.

Konkludując stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana (z ogromną przyjemnością) rozprawa p. mgr Kingi Stefanowskiej bez najmniejszych wątpliwości spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały według mnie w pełni osiągnięte i z entuzjazmem wnoszę o dopuszczenie p. mgr Kingi Stefanowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami uznania,

prof. dr hab. Sławomir Szafert