



dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 16.08.2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Marii Nowackiej

pt. „Funkcjonalizowane liniowe polisilsekwoksany – synteza, właściwości i zastosowanie”

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Marii Nowackiej została wykonana pod kierunkiem Pani prof. CBMiM dr hab. inż. Anny Kowalewskiej w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Sam tytuł dysertacji odnoszący się do chemii funkcjonalizowanych polimerów krzemoorganicznych sugeruje podjęcie ambitnej tematyki, która znakomicie wpisuje się w ugruntowane zagadnienia naukowe macierzystej jednostki Doktorantki. Tego typu badania od wielu lat z sukcesami prowadzone były w grupach Panów Profesorów Juliana Chojnowskiego czy Włodzimierza Stańczyka, a tematyka ta jest aktualnie eksplorowana, w coraz to ciekawszych odstonach, przez kolejne pokolenie, m.in. przez prof. Annę Kowalewską.

Liniowe polisilsekwoksany stanowią interesującą grupę związków chemicznych, chociażby ze względu na poszukiwanie alternatywy dla polimerów na bazie żywic krzemoorganicznych o nieuporządkowanej budowie nieorganicznego łańcucha. Opracowywane aktualnie zaawansowane technologie pozyskiwania tego typu materiałów polimerowych pozwalają otrzymać układy o unikalnych i skrojonych na miarę właściwościach użytkowanych. Obecnie badania w tym obszarze skupione są na pozyskiwaniu zmodyfikowanych, ale znanych układów polimerowych lub, co ciekawsze, tzw. organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych uzyskując nowe klasy polimerów o pożądanych właściwościach fizykochemicznych. Zaletą tego typu polimerów nad polisiloksanami jest ich niezwykła odporność na degradację termiczną oraz chemiczną. Z kolei, ogromny potencjał aplikacyjny polimerów krzemoorganicznych stawia stale nowe wyzwania w projektowaniu ulepszonych materiałów. Stąd wybór tematu badawczego Doktorantki, który skupia się na syntezie najmniej poznanej grupie makrocząsteczkowych związków krzemoorganicznych, tj. tzw. „dwuniciowych” liniowych polisilsekwoksanów (w skrócie LPSS) o regularnej budowie łańcucha głównego, uważam za w pełni uzasadniony i warty zmierzenia się z nim.



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Praca doktorska Pani mgr Marii Nowackiej ma klasyczny układ przewidziany dla tego typu monografii. Całość zawiera wszystkie wymagane elementy, czyli streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenie i cel pracy, podsumowanie i wnioski oraz bibliografię. Całość zajmuje 139 stron wraz ze spisem aktualnej literatury, w którym Autorka odwołuje się do 331, w znakomitej większości anglojęzycznych, odnośników literaturowych. Ważnym elementem dokumentacji przedłożonej przez Doktorantkę są oświadczenia współautorów poszczególnych prac, które nie pozostawiają wątpliwości o wiodącym wkładzie Kandydatki w ich powstanie i nie pozostają w sprzeczności z oświadczeniem Autorki dysertacji. Dodatkowo do dokumentacji zostały dołączone kopie publikacji wraz z materiałami uzupełniającymi. Wyniki poczynionych badań zostały opublikowane w ośmiu dobrych i bardzo dobrych czasopismach, tj. *Silicon* (2 prace) **2015**, 7, 133 i **2015**, 7, 147, *European Polymer Journal* **2017**, 86, 17, *Polymer* (2 prace) **2016**, 87, 81 i **2016**, 90, 147, *Soft Matter* **2015**, 11, 4818, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, 6, 2377, *Dyes and Pigments* **2019**, 170, 107622. Ponadto, Doktorantka jest współautorką jednego Patentu PL 224 474 B1 oraz jednego Zgłoszenia patentowego P-41 1408, które również zostały ujęte w rozprawie doktorskiej.

W przeglądzie literaturowym, Autorka wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z metodami syntezy polisilsekwioxanów o liniowej budowie łańcucha opisując niezwykle szczegółowo: polikondensację hydrolityczną, polikondensację trójfunkcyjnych silanów, hydrolityczną kondensację trialoksyksilanów w warunkach zasadowych, polimeryzację kondensacyjną cyklicznych tetrasiloksanoli, a także metody wykorzystujące samoorganizację monomerów lub łańcucha głównego, stopniową polimeryzację kondensacyjną oraz syntezę LPSS z jonowymi grupami funkcyjnymi. Opis doboru tych metod podyktowany budową nitki końcowego polimeru uważam za bardzo dobrze przemyślany i w pełni wyczerpujący. Autorka odnosi się w nim do 134. pozycji literaturowych, co samo w sobie upewnia odbiorcę o gruntownej analizie tego obszaru. Przegląd literatury przedmiotowej kończy opis właściwości i zastosowania polisilsekwioxanów.

W części literaturowej występują bardzo nieliczne usterki edytorskie oraz żargonowe, błędne i nieprecyzyjne określenia, np. „syntetyzowane” zamiast „syntezowane” (str. 5), „unikalna budowa geometryczna” (str. 6), „Zastosowanie metali przejściowych (Cu, Ni, lantanowce) może prowadzić do powstania układów cyklicznych zawierających 6, 8, 12 atomów krzemu” (str. 21), gdzie zapewne Autorce chodziło o związki jonów metali przejściowych i lantanowców. W tekście pojawiają się nieliczne wpadki nomenklaturowe, np. „2-propen” zamiast „prop-2-en” (str. 21, tabela 1) lub „bis[2-(4,6-difluorofenylo)pirydino-C²,N](pikolinianem) irydu (III)” zamiast „bis[2-(4,6-difluorofenylo)pirydino-C²,N](pikolinianem)



dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

irydu(III)”. Na schemacie 11. podstawnik izopropylowy zapisany jest w kilku miejscach jako „IPr” (str. 25). Kandydatka użyła również pojęcia „ewaporacja” (str. 27), kiedy w języku polskim mamy ładne określenie „parowanie”, względnie „odparowanie”. Te drobne usterki absolutnie nie wpływają na ogólną ocenę, zawartość treści przedstawionych w przeglądzie literaturowym jest adekwatna do zrealizowanych badań, napisana w dojrzały sposób wskazując na dobrą znajomość Doktorantki odnośnie stanu wiedzy w eksplorowanym obszarze badań. Cytowana literatura uwzględnia aktualne trendy badań i najistotniejsze publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej.

Kończąc omawianie tej części pracy, proszę o komentarz podczas publicznej obrony dotyczący opinii Doktorantki na temat możliwości tworzenia tzw. struktur otwartych klatek silseskwioxanów, w zamian za struktury drabinkowe, na które z nieskrywanym uporem powołują się niektórzy specjaliści tego obszaru chemii, m.in. prof. Richard M. Laine (*College of Engineering, Materials & Engineering, University of Michigan, USA*), kwestionujący w swoich pracach istnienie tych ostatnich.

W kolejnej części pracy, Doktorantka przechodzi do sformułowania celu swoich poszukiwań i omówienia wyników badań własnych. Ten fragment rozprawy klarownie określa motywy wyboru tematyki badań oraz pozwala ocenić oryginalność uzyskanych rezultatów w trakcie realizacji pracy doktorskiej na tle osiągnięć innych grup badawczych.

W pierwszym etapie badań własnych, Doktorantka skupiła się na syntezie związków krzemoorganicznych w wyniku polikondensacji *in situ* cyklosiloksanotetrolu, używając jako substratów 2,4,6,8-tetraorganocyklotetrasiloksano-2,4,6,8-tetrolu. Monomery w większości otrzymano w oparciu o przepisy literaturowe, poza syntezą cyklicznych układów zawierających grupy 3-merkaptopropylowe, którą przeprowadzono po raz pierwszy. Liniowe polisilseskwioxany zaplanowano otrzymać tak, aby zawierały grupy funkcyjne, np. podstawniki winylowe, 3-merkaptopropylowe, fenylowe, umożliwiające późniejszą modyfikację polimerów. Opracowane przez Doktorantkę ścieżki syntetyczne są bez wątpienia nowatorskie oraz efektywne. Do ich zalet zaliczyć można prostotę wykonania, która wiąże się m.in. ze skróconym czasem reakcji, np. w porównaniu ze stopniową polimeryzacją kondensacyjną. Dla pochodnych LPSS zawierających boczne grupy winylowe przeprowadzono dogłębną analizę, która pozwoliła na zaproponowanie ścieżek degradacji termicznej otrzymanych materiałów, które porównano z danymi dla poli(fenylosilseskwioxanów) oraz pochodnych fenylowych i winylowych wielościennych oligomerycznych silseskwioxanów (POSS).



dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Dalsza modyfikacja winylowych LPSS umożliwiła otrzymanie ciekawych i nieznanych do tej pory materiałów hybrydowych, np. w wyniku addycji eno-itolowej otrzymano polisilsekwioksany zawierające grupy karboksylowe w podstawnikach bocznych. Z kolei, przekształcenia bocznych grup winylowych w reakcjach Mizoroki-Hecka umożliwiły przyłączenie do krzemoorganicznych nitok polimerów grup chromoforowych. Za ciekawy aspekt przeprowadzonych prac uważam również podjęte próby zastosowania LPSS z polarnymi grupami bocznymi tworzącymi wiązania wodorowe. Doprowadziło to do zaproponowania strategii modyfikacji powierzchni o różnym charakterze, m.in. miki funkcjonalizowana małą cząsteczkowymi związkami organicznymi, szkło modyfikowane 3-aminopropylotrietoksylanem, itp. prowadzące do wytworzenia cienkich samoorganizujących warstw polimerowych, charakteryzujących się niezwykle trwałą i wysoką hydrofilowością. Ciekawym aspektem badań nad wytworzonymi cienkimi warstwami polimerowymi było wyjaśnienie zmiany struktury warstw LPSS sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi zaadsorbowanej na powierzchni miki w odpowiedzi na zmienne warunki środowiskowe, takie jak temperatura, wilgotność, starzenie, działanie rozpuszczalników.

Doktorantka otrzymała również pochodne o unikalnych właściwościach optycznych. Związki te bazowały na liniowych polisilsekwioksanach modyfikowanych grupami etenylopirenowymi, które bezpośrednio związane są z atomami krzemu. Co wyróżnia te materiały od analogicznych układów to m.in. brak emisji promieniowania charakterystycznego dla monomerycznych cząsteczek pirenu, nawet stosując bardzo rozcieńczone roztwory. Fakt ten uwypukla zaletę materiałów hybrydowych nad czystymi fazowo układami organicznymi.

W części dotyczącej opisu wyników badań własnych dostrzegłem zaledwie kilka literówek i mniejszych błędów stylistycznych, które są na tyle mało istotne, że pozwolę je sobie pominąć. Ten fragment dysertacji został bardzo rzetelnie przygotowany, a liczne ilustracje ułatwiły czytającemu sprawne analizowanie treści. Należy w tym miejscu docenić wkład Doktorantki w często żmudny eksperyment chemiczny. Określony cel pracy został w znakomitej części osiągnięty przez Kandydatkę. Jedyne zarzut jaki można tutaj postawić dotyczy wniosków z pracy, w których często Autorka pisze, że wyniki badań przeprowadzonych dla liniowych polisilsekwioksanów zostały porównane np. do analogów POSS, ale nie podaje jednoznacznie, który z układów jest lepszy i z czego to wynika. Stąd proszę o skomentowanie tego podczas publicznej obrony, gdyż wydają się naturalnym, że w podsumowaniu taki komentarz jest konieczny.



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Podsumowując, rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie i wysoko. Po jej przestudiowaniu jestem przekonany, że Pani mgr Maria Nowacka jest już ukształtowanym młodym naukowcem, zdolnym do podejmowania ciekawych kierunków badań, analizy wyników i wyciągania wniosków z nich płynących. Autorka nabrała nawyku samodzielnego poszerzania swojej wiedzy, m.in. poprzez sprawne wyszukiwanie informacji w literaturze naukowej oraz zagłębianie się w inne obszary badawcze, o czym świadczą Jej pozostałe prace. Ponadto, pisanie dysertacji wyrobiło u Niej cenną umiejętność przeprowadzania klarownego wywodu logicznego oraz poprawnego posługiwania się naukowym językiem polskim.

Na dotychczasowy dorobek naukowy Pani mgr Marii Nowackiej, zgodnie z załączoną dokumentacją, składa się 14 prac z listy JCR, 1. praca w *Wiadomościach Chemicznych*, 1 patent i 2 zgłoszenia patentowe. Zgodnie z bazą SCOPUS, na dzień 16.08.2019 r., Jej prace cytowano 66 razy (41 bez autocytowań), a Jej indeks Hirscha wynosił 6. Warto dodać, że sądząc po tematach innych prac naukowych Doktorantki, Jej obszar zainteresowań badawczych jest równie ambitny i bogaty. Pani mgr Nowacka ma niezwykle bogate doświadczenie w kierowaniu projektów badawczych, będąc m.in. kierownikiem grantu PRELUDIUM oraz kilku grantów z dotacji celowej MNiSW. Była również wykonawcą w innych grantach naukowych, finansowanych m.in. przez Narodowe Centrum Nauki. Ponadto, uczestniczyła aktywnie w konferencjach naukowych przedstawiając komunikaty ustne (10 prezentacji) oraz plakaty (26 posterów) na krajowych i zagranicznych sympozjach. Dotychczasowa praca naukowa Kandydatki była wielokrotnie nagradzana, m.in. przez Dyrektora CBMiM PAN w Łodzi, czy Polskie Towarzystwo Chemiczne. Kandydatka legitymuje się również aktywnością w popularyzacji nauki wygłaszając wykłady podczas różnorodnych festiwali nauki. Pragnę w tym miejscu mocno podkreślić, że dorobek ten jest ponadprzeciętny jak na ten etap kariery naukowej.

Na podstawie uważnej analizy przesłanych mi do recenzji dokumentów bez żadnych wątpliwości stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska Pani mgr Marii Nowackiej spełnia 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 „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)



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych i stąd wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Marii Nowackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z pełnym przekonaniem uważam, że Rada Naukowa Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi powinna rozważyć możliwość wyróżnienia recenzowanej dysertacji, ponieważ uzyskane przez Doktorantkę wyniki znacząco poszerzają wiedzę w zakresie syntezy oraz charakterystyki dobrze zdefiniowanych funkcjonalizowanych liniowych polisilsekwioxsanów i ich potencjalnych zastosowań. Należy podkreślić, że wyniki pracy doktorskiej Pani mgr Marii Nowackiej zostały opublikowane aż w ośmiu pracach z listy JCR w czasopismach o wysokiej randze, jednym patencie i zgłoszeniu patentowym. Liczba cytowań Jej prac, jak i pozostałe parametry bibliometryczne są dodatkowym poparciem tezy, że otrzymane wyniki znajdują zainteresowanie innych grup badawczych i weszły na dobre w światowy obieg informacji naukowej, mimo krótkiego czasu, jaki upłynął od ich opublikowania. W związku z powyższym uważam, że wyróżnienie rozprawy Pani mgr Marii Nowackiej jest w pełni uzasadnione.

Z wyrazami szacunku
Łukasz John