



Poznań, 16.09.2019

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ MGR MARII NOWACKIEJ

ZATYTUŁOWANEJ

**„FUNKCJONALIZOWANE LINIOWE POLISILSESKWIOKSANY – SYNTEZA, WŁAŚCIWOŚCI
I ZASTOSOWANIE”**

Materiały polimerowe ze względu na swoje specyficzne, często unikatowe właściwości, towarzyszą nam obecnie w każdej dziedzinie naszego życia. Jednakże, pomimo wielu rodzajów polimerów i różnorodności połączeń polimerowych ciągle poszukuje się nowych rozwiązań i dąży do uzyskania jeszcze lepszych właściwości. Alternatywą mogą być materiały hybrydowe, które łącząc w sobie cechy różnych pochodnych, tworzą polimer o niespotykanych dotąd właściwościach. Jednym z najczęstszych wariantów hybrydy jest wytwarzanie połączenia części organicznej z częścią nieorganiczną, dzięki czemu uzyskujemy materiał łączący w sobie wysoką reaktywność organicznych grup funkcyjnych i dużą odporność termiczną oraz wytrzymałość mechaniczną części nieorganicznej. W syntezie materiałów hybrydowych istotną rolę odgrywają związki krzemoorganiczne, zarówno molekularne jak i polimerowe (przykładowo organofunkcyjne silany i polisiloksany). Odrębną grupę związków o dużym potencjale aplikacyjnym stanowią funkcjonalizowane silseskwioksany, które dzięki swej budowie są cennymi i niezwykle pożądanymi prekursorami nowoczesnych materiałów nanokompozytowych lub hybrydowych. Główną zaletą tych pochodnych jest łatwość ich funkcjonalizacji na drodze przemian chemicznych, która prowadzi do uzyskania całej gamy związków o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych. Ponadto poprzez grupy funkcyjne obecne w ich strukturze wiążą się chemicznie z polimerem i znacząco wpływają na zmianę właściwości powstałego materiału hybrydowego. Możliwość wprowadzenia praktycznie dowolnej grupy funkcyjnej w strukturę silseskwioksanu pozwala na zaprojektowanie właściwości finalnego materiału hybrydowego już na poziomie molekularnym, a zarazem pozwala odkrywać nowe kierunki aplikacyjne dla tego typu materiałów. Na szczególną uwagę zasługują pochodne, zawierające nienasycone podstawniki organiczne, które z jednej

strony umożliwiają dalszą funkcjonalizację, a z drugiej same w sobie wykazują różnorodne, niezwykle pożądane właściwości optoelektronowe.

Tematyka pracy doktorskiej, wykonywanej pod kierunkiem dr hab. inż. Anny Kowalewskiej, dotyczy chemii polimerów i związków krzemu i jest ściśle osadzona w problematyce badawczej, realizowanej w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, z którego wywodzą się najwybitniejsi, światowej rangi specjaliści w tych dziedzinach.

Ambitnym celem pracy sformułowanym przez Doktorantkę było opracowanie efektywnej metody syntezy liniowych poli(silsekwioksanów) oraz zbadanie ich właściwości i wyznaczenie przykładowych kierunków zastosowań. O ile funkcjonalizację już istniejących silsekwioksanów można przeprowadzić różnorodnymi i relatywnie prostymi metodami to otrzymanie związków o podstawowej strukturze silsekwioksanowej nie jest już takie proste. Dotychczasowe metody syntezy silsekwioksanów o zdefiniowanej strukturze są często mało wydajne, żmudne i słabo powtarzalne. Dlatego, pomimo wielu unikatowych właściwości, związki te są drogie i tym samym nie znajdują szerokiego zastosowania. W związku z tym opracowanie efektywnej i powtarzalnej metody syntezy jednego z typów silsekwioksanów jest w pełni zasadne i z pewnością przyczyni się do pełniejszego ich zastosowania w różnorodnych aplikacjach.

Pani mgr Maria Nowacka przedstawiła pracę doktorską w postaci Przewodnika po monotematycznym cyklu 8 publikacji oraz 2 zgłoszeń patentowych, zawierającego opis najważniejszych wyników, uzyskanych przez Autorkę w trakcie realizacji pracy. Wyniki prac ukazały się w latach 2015-2019 w czasopismach z listy JCR. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że w 5 z nich Doktorantka jest pierwszym autorem, a w 3 autorem korespondencyjnym, co wskazuje, że Doktorantka bierze udział w konstruowaniu całej pracy oraz badaniach zarówno nad syntezą i charakterystyką poli(silsekwioksanów oraz ich kierunkach zastosowań, co udokumentowane jest odpowiednimi oświadczeniami współautorów prac. Ranga większości czasopism, w których Doktorantka umieszcza wyniki swoich prac jest dobra, a biorąc pod uwagę, że prace te przed opublikowaniem przeszły już procedurę recenzji to rola recenzenta Przewodnika jest w tym przypadku znacznie ograniczona.

W literaturze, poszczególne typy struktur silsekwioksanowych są najczęściej definiowane jak POSS-y (poliedryczne oligomeryczne silsekwioksany) żywice silsekwioksanowe i silsekwioksany o strukturze drabinkowej (Ladder Silsesquioxanes), dlatego zastanawia mnie dlaczego w tytule rozprawy nie zastosowano analogicznego nazewnictwa zwłaszcza, że w większości prac, wchodzących w skład rozprawy stosowano nazwę „ladder silsesquioxanes”.

Doktorantka rozpoczyna Przewodnik wstępem teoretycznym, zwracając uwagę na istotę i innowacyjność prowadzonych badań. W tej części zostają omówione najistotniejsze kwestie związane z dotychczasowymi sposobami syntezy

poli(silsekwioksanów), ich funkcjonalizacją oraz uzyskanymi właściwościami, a także zastosowaniami.

Następnie Doktorantka jasno definiuje cel pracy, który można podsumować w trzech punktach:

- Opracowanie optymalnej metody syntezy LPSS, pozwalającej na otrzymanie z wysoką wydajnością makrocząsteczek, zawierających jak najmniejszą liczbę błędów strukturalnych
- Zbadanie możliwości modyfikacji otrzymanych polimerów i opracowanie metod otrzymywania nowych pochodnych
- Zastosowanie nowych materiałów hybrydowych w zaawansowanych technologiach i poszukiwanie nowych kierunków ich wykorzystania

W dalszej części zostały omówione poszczególne prace wchodzące w skład cyklu. W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki badań dotyczące metod syntezy LPSS. Opracowana metoda (opisana w Publikacji 1 i Patencie 1), oparta na reakcji kondensacji *in situ* cyklicznych 2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksano-2,4,6,8-tetraoli jest bardzo efektywna i znacznie prostsza oraz szybsza w porównaniu do stopniowej polimeryzacji kondensacyjnej (SCP) i pozwala na otrzymanie z dużą wydajnością poli(winylosilsekwioksanów). Jest to bez wątpienia jedno z największych osiągnięć zrealizowanych badań. Wykorzystując opracowaną metodologię przeprowadzono syntezę poli(fenylosilsekwioksanów) (publikacja 3), a także podjęto próby otrzymania poli(merkaptosilsekwioksanów) (publikacja 4). Badania wykazały, że na reakcję kondensacji *in situ* ma wpływ wiele czynników (których efekty przedstawiono w niniejszych publikacjach) i nie można zastosować tej metody jako uniwersalnej do syntezy różnych pochodnych. Tym niemniej w trakcie badań opracowano sposób otrzymywania 2,4,6,8-tetra(3-merkaptopropylo)cyklotetrasiloksanolanu potasu, co też jest cennym efektem. Oprócz typowych badań analitycznych (opisanych w powyższych pracach) służących charakterystyce strukturalnej otrzymanych pochodnych, przeprowadzono także badania ich odporności termicznej i porównano z odpornością poliedrycznych silsekwioksanów i zaproponowano drogę degradacji termicznej powyższych materiałów (Publikacja 2). Kolejne trzy publikacje (publikacja 5, 6 i 8) przedstawiają jeden z ciekawszych (dla mnie) aspektów badań, dotyczący modyfikacji poli(winylosilsekwioksanów) w kierunku otrzymania nowych pochodnych. Wykorzystano dwa typy reakcji addycję eno-tiolową (publikacje 5 i 6) oraz reakcję Mizoroki-Heck'a (Publikacja 8), w których otrzymano odpowiednio materiały polimerowe, zawierające grupy karboksylowe oraz pochodne z układami chromoforowymi. Otrzymano dużą liczbą nowych pochodnych, które scharakteryzowano, a następnie zastosowano do modyfikacji różnych podłoży. Tak zmodyfikowane powierzchnie badano głównie w kontekście wpływu poszczególnych pochodnych na zmiany energii powierzchniowej (publikacje 5,6,7 i zgłoszenie patentowe 2). Finalnym i także bardzo interesującym etapem pracy było otrzymanie

LPSS z podstawnikami etenylopirenowymi i badanie ich właściwości fotoluminescencyjnych (publikacja 8). Uzyskane wyniki mają duży potencjał aplikacyjny.

Po lekturze Przewodnika i publikacji nasuwa się kilka pytań, dotyczących możliwości syntetycznych innych pochodnych. Czy biorąc pod uwagę trudności w syntezie poli(merkaptosilseskwioksanów), wynikające w dużej mierze z reaktywności grupy merkaptanowej możliwa byłaby synteza LPSS poprzez kondensację *in situ* 2,4,6,8-tetra(3-chloropropyl)cyklotetrasiloksanolanu potasu i później zamiana grupy chlorowej na merkaptanową w reakcji substytucji nukleofilowej? Mając do dyspozycji poli(winylosilseskwioksan) można go dalej funkcjonalizować poprzez reakcje hydrosililowania lub metatezy. W szczególności ta druga reakcja byłaby cenna, gdyż umożliwiłaby otrzymanie pochodnych nienasyconych, o interesujących właściwościach optycznych. Czy były rozważane takie sposoby modyfikacji? Addycja eno-tiolowa jest bardzo efektywną metodą funkcjonalizacji, która można prowadzić różnymi metodami. Czy były próby syntezy innymi metodami np. termiczną, katalityczną? czy tylko fotochemiczną? Jakie rzeczywiste kierunki zastosowań przewiduje się do otrzymanych i scharakteryzowanych poli(silseskwioksanów) o właściwościach silnie hydrofilowych lub foto-luminescencyjnych, i czy będzie to zasadne ekonomicznie? Proszę Doktorantkę o krótką dyskusję nad powyższymi zagadnieniami.

Przewodnik czyta się z przyjemnością, i z punktu widzenia recenzenta wszystkie najistotniejsze wyniki zostały w nim uwypuklone. Aczkolwiek skoro w domyśle miał to być Przewodnik, a wszystkie wyniki są zawarte w załączonych pracach, to niepotrzebnie Doktorantka zadała sobie trud ponownego omawiania wyników. W obecnej formie (mocno rozbudowanej, 139 stron i 331 pozycji literaturowych), gdyby dopisać część eksperymentalną powstałaby klasyczna dysertacja. Warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy, znalazłem tylko niewielką liczbę błędów edytorskich, głównie literowych lub podwójnego cytowania literatury (np. pozycje [1] i [135]). Dyskusyjne może być także przypisanie podstawnikowi R we wzorze ogólnym $\text{RSiO}_{3/2}$, że jest to grupa organiczna. A przecież znane są pochodne gdzie $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{OH}$, itp.

Wszystkie przytoczone powyżej uwagi (zarówno merytoryczne, jak i edytorskie) mają marginalny wpływ na ocenę merytoryczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Koncepcja pracy jest dojrzała i bardzo dobrze przemyślana. Łączy aspekty badań katalitycznych, syntetycznych, analitycznych i aplikacyjnych. Uzyskane wyniki badań są na najwyższym poziomie, a opracowane efektywne metody syntezy nienasyconych liniowych poli(silseskwioksanów) stwarzają możliwość ich wykorzystania do wytwarzania nowoczesnych materiałów hybrydowych, nanokompozytowych lub o specyficznych właściwościach, np. optoelektronowych, luminescencyjnych, itp.

Pani mgr Maria Nowacka jest również współautorką 7 publikacji i 1 zgłoszenia patentowego nie związanych z pracą doktorską. Doktorantka aktywnie uczestniczyła

w konferencjach naukowych, będąc współautorem 36 wystąpień, w tym 8 wystąpień ustnych, które sama wygłosiła. Na uwagę zasługuje fakt, że pozyskała grant badawczy, finansowany przez NCN (Preludium), a także 3 granty dla Młodych Naukowców CBMM PAN. Dodatkowo uczestniczyła w realizacji 3 innych projektów z tematyki niezwiązanej z pracą doktorską. Powyższe zaangażowanie w prowadzeniu dodatkowych badań świadczy o dużej dojrzałości naukowej Doktorantki oraz jej pracowitości. Zdobyte doświadczenia z pewnością zaowocują dalszym rozwojem naukowym Pani mgr Marii Nowackiej.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr Maria Nowacka wykonała obszerne badania eksperymentalne przy zastosowaniu szerokiej gamy nowoczesnych technik w celu scharakteryzowania właściwości fizyko-chemicznych i użytkowych materiałów hybrydowych. Interpretacja wyników badań, uzyskanych tymi technikami świadczy o bardzo dobrym opanowaniu przez Doktorantkę tych technik i umiejętności ich zastosowania do badań polimerów silseskwioxanowych. Bezspornym atutem i elementem nowości recenzowanej pracy jest opracowanie metody otrzymywania liniowych poli(silseskwioxanów), zawierających różne grupy funkcyjne, a przeprowadzona charakterystyka ich właściwości jest cennym materiałem źródłowym.

Reasumując, praca doktorska mgr Marii Nowackiej wzbogaca w istotny sposób zasób wiedzy o funkcjonalizowanych poli(silseskwioxanach), a także o ich zastosowaniu w materiałach o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych oraz o unikalnych właściwościach optycznych. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ogromną pracę doświadczalną, dobrze zaplanowaną i wykonaną przez Autorkę, a także spory dorobek naukowy uważam, że recenzowana przeze mnie rozprawa zasługuje na wyróżnienie. Dlatego zwracam się do Komisji ds. Przewodu Doktorskiego oraz Rady Naukowej CBMM o rozpatrzenie mojej propozycji wyróżnienia rozprawy doktorskiej mgr Marii Nowackiej.

