



Poznań, 6.11.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Przybylskiej

zatytułowanej

**„Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do hydrosililowania metody syntezy
związków krzemoorganicznych”**

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
(pismo L. dz. WCH/191/AK/2025 z dnia 16.09.2025 r.)

Informacje ogólne i ocena tematyki rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Przybylskiej została zrealizowana w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego. Tematyka rozprawy skoncentrowana została na ocenie potencjału reakcji hydrosulfidowania, jako alternatywnej metody pozyskiwania funkcjonalnych pochodnych krzemoorganicznych. Zagadnienia, o których mowa, są kontynuacją i istotnym uzupełnieniem realizowanego przez zespół profesora Maciejewskiego nurtu prac badawczych nad mechanizmem syntezy szerokiej gamy związków stosowanych m.in. do otrzymywania materiałów hybrydowych czy modyfikacji powierzchni.

Związki krzemoorganiczne mają kluczowe znaczenie w chemii, technologii i inżynierii materiałowej, głównie dzięki unikalnemu połączeniu cech materiałów organicznych i nieorganicznych. Sposób ich otrzymywania bezpośrednio kształtuje ich strukturę, czystość i właściwości fizykochemiczne, które z kolei determinują ich zastosowanie m.in. jako komponentów półprzewodników, materiałów konstrukcyjnych odpornych na temperaturę i promieniowanie UV, powłok i klejów poprawiających przyczepność i hydrofobowość powierzchni, czy implantów, soczewek oraz maści dla szeroko rozumianej inżynierii biomedycznej i przemysłu kosmetycznego. To właśnie szerokie spektrum wykazywanych właściwości i związane z tym wielokierunkowe wykorzystanie związków krzemoorganicznych stało się, na przestrzeni lat, katalizatorem rozwoju metod ich pozyskiwania, zarówno tych w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. Kluczową rolę w tym aspekcie odgrywają reakcje addycji wybranych związków organicznych czy nieorganicznych do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom, które są podstawą jednej z najważniejszych metod pozyskiwania pochodnych krzemoorganicznych – hydrosililowania. O uniwersalności tej metody świadczą przede wszystkim nieograniczone możliwości syntezy, będące następstwem szerokiej gamy substratów, które można wykorzystać, a także możliwość „sterowania” jej mechanizmem i selektywnością dobierając odpowiedni katalizator czy inicjator. Paradoksalnie, to właśnie z doбором katalizatora związane są główne wady tej metody, będące często następstwem jego ceny, potencjalnego zatrucia czy utrudnionej separacji z medium reakcyjnego, zwłaszcza jeżeli reakcja przebiega w układzie homogenym. Ten aspekt procesu hydrosililowania stał się inspiracją i przyczynił się do zintensyfikowania prac badawczych w kierunku poszukiwania bardziej

wydajnych, ekonomicznych i przyjaznych środowisku katalizatorów lub alternatywnych sposobów pozyskiwania związków krzemoorganicznych. Był również motywacją dla Doktorantki do podjęcia badań w tym nurcie i zweryfikowania potencjału reakcji hydrosulfidowania jako konkurencyjnej do procesu hydrosililowania. Tym samym tematyka ocenianej rozprawy doktorskiej jest bardzo aktualna i istotna z naukowego oraz z praktycznego punktu widzenia. W ramach zrealizowanych prac badawczych, Pani mgr inż. Agnieszka Przybylska proponowała kompleksowe podejście „od syntezy do zastosowania”, tym samym prace badawcze obejmują nie tylko syntezę związków krzemoorganicznych i ich ocenę wybranymi metodami analitycznymi, ale także aspekt praktycznego wykorzystania do preparatyki połączeń hybrydowych czy funkcjonalizacji powierzchni. Właściwości użytkowe wybranych związków oraz potencjał reakcji hydrosulfidowania Doktorantka zweryfikowała w modyfikacji tkanin bawełnianych, ukierunkowanej na wzrost ich hydrofobowości. Pani mgr inż. Agnieszka Przybylska podjęła się więc rozwiązania oryginalnego problemu badawczego związanego ze znalezieniem korelacji pomiędzy sposobem inicjowania reakcji, jej mechanizmem, rodzajem użytego katalizatora i substratów, w tym umiejscowieniem grupy tiolowej, strukturą związku krzemu czy ilością grup aktywnych, na przebieg procesu hydrosulfidowania. Zaproponowała prowadzenie reakcji zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym (addycja tiol-en) i katalitycznym (addycja tiol-Michael), dobierając odpowiednie inicjatory i katalizatory. To wszystko, wsparte przeprowadzoną charakterystyką uzyskanych związków, pozwoliło wytypować najbardziej korzystne warunki ich syntezy. Zaproponowane przez Doktorantkę podejście należy ocenić jako ambitne, interdyscyplinarne i wielokierunkowe. Na uwagę zasługuje spektrum otrzymanych związków, liczba przeprowadzonych wariantów syntezy, a także wnikliwa analiza wpływu poszczególnych parametrów reakcji hydrosulfidowania na jej skuteczność i uniwersalność. Takie podejście sprzyja projektowaniu innowacyjnych rozwiązań dla szeroko rozumianych nauk chemicznych, a dodatkowo niesie ze sobą wymierne korzyści ekonomiczne czy środowiskowe – tak istotne z punktu widzenia założeń zrównoważonej gospodarki. Dodatkowo, stanowi swego rodzaju platformę do dalszych prac w kierunku udoskonalania i praktycznego wykorzystania reakcji addycji w projektowaniu funkcjonalnych związków – należy to uznać za użyteczny aspekt prezentowanych zagadnień. Nie podlega wątpliwości, że zaprezentowane zależności eksperymentalne stanowią istotne uzupełnienie obecnego stanu wiedzy, zwłaszcza o nowe protokoły syntezy połączeń krzemoorganicznych. W mojej ocenie jest to jednoznaczne potwierdzenie znaczenia i nowatorskiego charakteru tematyki badawczej, której poświęcona została rozprawa doktorska, a także zasadności prowadzenia badań w tym kierunku.

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Oceniana rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim i przedstawiona na 144 stronach maszynopisu. Układ dysertacji jest klasyczny. Warto podkreślić, że została zredagowana bardzo poprawnie. Pierwszy element pracy stanowią *Spis treści*, *Streszczenia* w języku polskim i angielskim oraz *Wprowadzenie*. Kolejno, Doktorantka prezentuje *Część literaturową*, która dobrze wprowadza czytającego w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych. Treści zawarte w poszczególnych rozdziałach w głównej mierze dotyczą znaczenia związków krzemoorganicznych i metod ich pozyskiwania. Szczególną uwagę tej części pracy Autorka koncentruje na reakcjach addycji służących do syntezy wspomnianych związków – mowa jest m.in. o jednej z najważniejszych reakcji wykorzystywanych do tego celu – reakcji hydrosililowania. Doktorantka szczegółowo analizuje jej mechanizm, stosowane katalizatory i związane z tym wady i zalety metody. Za kluczowe z punktu widzenia tematyki ocenianej rozprawy doktorskiej uznaję jednak rozdziały opisujące

szczegółowo alternatywną metodę syntezy związków krzemoorganicznych tj. reakcję hydrosulfidowania. Autorka zwraca uwagę na wolnorodnikowy (addycja tiol-en) i katalityczny (addycja tiol-Michael) mechanizm tej reakcji, wskazując stosowane inicjatory i katalizatory. Ta część rozprawy dowodzi dokładnej analizy zagadnienia, co z jednej strony potwierdza świetne przygotowanie Doktorantki, a z drugiej, wskazuje na elementy nowości naukowej zrealizowanych prac eksperymentalnych. Ostatnim rozdziałem tej części pracy jest przegląd technik analitycznych stosowanych do charakterystyki związków krzemoorganicznych – w moim odczuciu zupełnie niepotrzebny – lepiej byłoby przenieść te informacje do części doświadczalnej wzbogacając opis w rozdziale 3.2. Co więcej część teoretyczna jest bardzo „standardowa” – zabrakło mi bardziej szczegółowego przeglądu literatury zwłaszcza w zakresie stosowania metody hydrosulfidowania do syntezy konkretnych związków – myślę, że taki rozdział byłby komplementarnym uzupełnieniem całości, w miejsce chociażby rozdziału 1.7. Podobnie wartościowym byłoby podsumowanie całej części teoretycznej, które płynnie „przeniosłoby” czytającego do części doświadczalnej.

Kolejnym elementem rozprawy jest *Cel pracy* – w mojej opinii cel badań został dobrze zdefiniowany i wskazuje na wielokierunkowe podejście Doktorantki do analizowanego zagadnienia. Zabrakło mi jednak zaakcentowania nowości naukowej podjętych badań czy postawionej hipotezy badawczej, na którą odpowiedzią powinny być uzyskane zależności eksperymentalne.

Doktorantka wyszczególniła kilka głównych etapów prac badawczych, a nadrzędnym założeniem była weryfikacja potencjału reakcji hydrosulfidowania, jako alternatywnej metody pozyskiwania funkcjonalnych pochodnych krzemoorganicznych:

- ✓ analiza wolnorodnikowego mechanizmu reakcji hydrosulfidowania (tiol-en) inicjowanej termicznie lub z udziałem promieniowania UV;
- ✓ analiza katalitycznego mechanizmu reakcji hydrosulfidowania (tiol-Michael) połączona z doбором i oceną skuteczności wybranych katalizatorów (zasadowe lub fosfinowe);
- ✓ dobór najkorzystniejszych substratów do prowadzenia reakcji hydrosulfidowania z uwzględnieniem wpływu umiejscowienia grupy tiolowej, struktury związku krzemu czy ilości grup aktywnych;
- ✓ kompleksowa charakterystyka uzyskanych związków krzemoorganicznych;
- ✓ weryfikacja opracowanych związków oraz potencjału metody hydrosulfidowania w modyfikacji (hydrofobizacji) tkanin bawełnianych.

Do zrealizowania założonego celu naukowego mgr inż. Agnieszka Przybylska zastosowała niezbędne metody i techniki badawcze.

W *Części doświadczalnej*, Doktorantka prezentuje opis stosowanych w badaniach odczynników, technik analitycznych (spektroskopia FTIR i NMR, chromatografia gazowa, skaningowa mikroskopia elektronowa, pomiar statycznego kąta zwilżania) oraz szczegółowy przebieg eksperymentów. Z kolei w ramach *Wyników badań i ich omówienia* Autorka interpretuje dane doświadczalne uzyskane na poszczególnych etapach prac eksperymentalnych, zwracając uwagę na czynniki determinujące skuteczność reakcji hydrosulfidowania, strukturę i właściwości użytkowe otrzymywanych pochodnych krzemoorganicznych. Przeprowadzona analiza zgromadzonych danych pozwoliła na sformułowanie wniosków o istotnym znaczeniu teoretycznym i praktycznym. Zabrakło mi jednak bardziej szczegółowej konfrontacji tych zależności z dostępnymi danymi literaturowymi.

Całość pracy wieńczy *Podsumowanie wyników badań i Wnioski, Bibliografia* obejmująca liczbę 174 aktualnych pozycji publikacyjnych i monograficznych, z których większość to doniesienia z ostatnich 10-15 lat, *Wykaz stosowanych skrótów, Spis tabel i rysunków* (oceniana rozprawa zawiera 66 rysunków i 22 tabele) oraz *Dorobek naukowy* Doktorantki.

Ocena osiągnięć Doktorantki

Analizując tok postępowania oraz osiągnięcia poszczególnych etapów prac doświadczalnych, nie podlega wątpliwości, że mgr inż. Agnieszka Przybylska podjęła się rozwiązania ambitnego i oryginalnego problemu badawczego, o istotnym znaczeniu poznawczym i praktycznym. Uzyskane zależności eksperymentalne zostały zaprezentowane w sposób szczegółowy i właściwie podsumowane, a ich chronologia w zdecydowany sposób ułatwia poruszanie się po dość obszernym materiale eksperymentalnym. Na uwagę zasługuje wielokierunkowa analiza potencjału reakcji hydrosulfidowania w otrzymywaniu funkcjonalnych pochodnych krzemoorganicznych, a to sprzyjać powinno definiowaniu nowych protokołów syntezy tej grupy związków dla szeroko rozumianej technologii czy inżynierii materiałowej. Tym samym, w mojej opinii, skutecznie wykazano uniwersalność metody hydrosulfidowania jako alternatywny dla procesu hydrosililowania, a wszystkie cele postawione przez Doktorantkę zostały zrealizowane. Do najważniejszych osiągnięć mgr inż. Agnieszki Przybylskiej zaliczyć należy:

- ✓ wnikliwą analizę aktywności i selektywności inicjatorów termicznych i fotoinicjatorów w reakcji hydrosulfidowania, połączoną z doбором najbardziej korzystnego katalizatora tej przemiany;
- ✓ zdefiniowanie wpływu rodzaju pochodnej (akrylanowej/metakrylanowej) na wydajność reakcji tio-Michaela katalizowanej dimetylofenylofosfiną i potwierdzenie istotnej tolerancji wspomnianej reakcji na różnorodne grupy funkcyjne;
- ✓ zdefiniowanie wpływu rodzaju pochodnej tiolowej i umiejscowienia grupy funkcyjnej na przebieg reakcji tio-Michaela katalizowanej 1,1,3,3-tetrametyloguanidyną;
- ✓ wykazanie możliwości i uniwersalności metody hydrosulfidowania w syntezie pochodnych polarnych oraz silatranowych, a także związków krzemoorganicznych wykazujących efekt hydrofobowy;
- ✓ skuteczne przeprowadzenie modyfikacji/hydrofobizacji tkanin bawełnianych, w procesie hydrolizy i kondensacji, z użyciem wyselekcjonowanych pochodnych krzemoorganicznych oraz wykazanie możliwości bezpośredniego użycia reakcji tiol-en do tego celu;
- ✓ wykazanie potencjału metody hydrosulfidowania w syntezie szerokiej gamy pochodnych POSS i wykorzystanie ich do modyfikacji powierzchni tkanin bawełnianych z użyciem metody zol-żel i bezpośredniego naświetlania tkaniny.

Oceniając zamieszczony w pracy dorobek Doktorantki, trudno nie ocenić jej aktywności naukowej jako bardzo dobrej. Osiągnięcia Pani mgr inż. Agnieszki Przybylskiej zostały zaprezentowane w 4 wieloautorskich, oryginalnych pracach naukowych, opublikowanych w czasopiśmie indeksowanych przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports*. Ponadto, Doktorantka legitymuje się znaczącym udziałem w konferencjach krajowych i międzynarodowych, podczas których prezentowała swoje osiągnięcia naukowe. Wartym odnotowania jest również udział Pani mgr inż. Agnieszki Przybylskiej, w charakterze doktoranta-stypendysty, w projekcie OPUS 19 nt. „*Pochodne krzemoorganiczne zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów*”, z którego częściowo były finansowane badania ujęte w ocenianej rozprawie. Kierownikiem projektu był Pan prof. Hieronim Maciejewski.

Biorąc pod uwagę powyższe, należy podkreślić istotny wkład Pani mgr inż. Agnieszki Przybylskiej w rozwój reprezentowanej dyscypliny naukowej i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowane badania, forma przedstawienia oryginalnych wyników, ich wnikliwa i rzeczowa analiza oraz osiągnięcia publikacyjne, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są niepodważalnym dowodem Jej przygotowania do prowadzenia dalszych badań naukowych.

Ocena rozprawy doktorskiej i kwestie dyskusyjne

W tej części opinii pozwolę sobie wskazać zidentyfikowane w pracy „niedociągnięcia” i kwestie dyskusyjne. Generalnie dysertacja doktorska została zredagowana bardzo poprawnie, natomiast Autorka nie uniknęła błędów interpunkcyjnych, edytorskich czy stylistycznych, których znaczenie można w większości pominąć. Niemniej jednak, na dowód wnikliwej lektury pracy, o kilku z nich wspominam poniżej:

- Str. 14. „W **postaci** związanej pod **postacią**”;
- Literówki na praktycznie wszystkich rysunkach np. Rys. 1 „ZWIAZKI”, Rys. 5 „głównie”;
- Str. 22 zdanie „Te grupy funkcyjne, które będą nadawały różne właściwości fizykochemiczne otrzymanym pochodnym”.
- Str. 22 „...są najmniejszymi cząsteczkami funkcjonalizowanej krzemionki” – a nie cząstkami?;
- Str. 33 „Podczas prowadzenia reakcji chemicznej, w **których**...”;
- Str. 35 i 47 „reakcja typu click” czy „klik”?;
- Str. 41 „nie będzie **wstanie**”;
- Str. 44 „Po upływie 500 s wykazało pełną konwersję....” ale co?
- Str. 46 „są nieodporne na zwilżanie wodą” zamiast „wykazują niską odporność na zwilżanie wodą”?
- Str. 48 – cm^{-1} na widmach FTIR to liczba falowa, a nie długość fali;
- Tabela 4 – zabrakło miejsca dla 3-(metakryloksypropylo)trimetoksyilanu;
- Str. 58, Tabela 5 „Wzory i nazwy wykorzystanych rozpuszczalników w trakcie badań” sztywno zdania;
- Str. 60 – „aparat do pomiaru kąta zwilżania **wideo**”?;
- Str. 66 – „różnic**w**”, „zbudowan**ymiz**”;
- Str. 81 i 116 – wartości SEM-EDS tkanin? „**Wartości** wykazały spadek **wartości**...”;
- Rys. 33 – czy kolejność próbek jest zgodna z opisem?;
- Tabela 9 – czy zaprezentowana kolejność próbek jest celowa?

Natomiast poniżej pozwolę sobie zaprezentować kwestie do omówienia podczas publicznej obrony. Nadmienię, że mają one charakter dyskusyjny i wynikają głównie z mojego zainteresowania prezentowaną tematyką badawczą lub z braku stosownych wyjaśnień w treści pracy:

- Czym kierowano się dobierając ilość katalizatorów do badań? Z czego wynikały zmienne ich ilości – używano 0,5% wag., kolejno zmniejszano ilości jednego z nich do 0,05% wag. lub zwiększano do 2% wag. czy nawet 5% wag np. dla DMPP?
- Biorąc pod uwagę mnogość wariantów syntezy i wielokierunkową analizę procesu hydrosulfidowania, czy nie warto było rozważyć wykorzystania metod planowania i matematycznego modelowania eksperymentów?
- Zarówno w aspekcie syntezy jak i wykorzystania pochodnych krzemoorganicznych ważny jest aspekt ekonomiczny – na ile uzasadniona jest synteza tego typu związków i ich praktyczne wykorzystanie np. w analizowanym procesie modyfikacji tkanin bawełnianych?
- Jak przebiegał pomiar kąta zwilżania tkanin? Czy rzeczywiście nie obserwowano „wsiąkania” cieczy w analizowane podłoże, tak jak w przypadku tkaniny referencyjnej?
- Które ze zsyntezowanych pochodnych uważa Pani za najbardziej perspektywiczne i dlaczego?

Powyższe uwagi czy sugestie mają charakter komentarza naukowego i nie pomniejszają wartości merytorycznej ocenianej pracy.

Podsumowanie i ocena końcowa

Oceniając przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską autorstwa Pani mgr inż. Agnieszki Przybylskiej, z jednej strony należy podkreślić, że prezentuje ona ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w zakresie nauk chemicznych i dziedzin pokrewnych, z drugiej, wskazuje praktyczne rozwiązania problemów związanych z opracowywaniem wydajnych, ekonomicznie uzasadnionych i przyjaznych środowisku protokołów syntezy pochodnych krzemoorganicznych dedykowanych do wykorzystania w różnych sektorach gospodarki. Nie podlega wątpliwości, że zaprezentowane zależności eksperymentalne stanowią istotne uzupełnienie obecnego stanu wiedzy, są wartościowe, a co ważniejsze perspektywiczne, i w niedalekiej przyszłości mogą przynieść wymierne korzyści, jako potencjalne rozwiązania udoskonalające procesy hydrosililowania czy hydrosulfidowania.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Przybylskiej, zatytułowanej „*Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do hydrosililowania metody syntezy związków krzemoorganicznych*” jednoznacznie stwierdzam, że **recenzowana rozprawa prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wniosuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego.**