



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

Wrocław, 29.10.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Danuty Przybylskiej
pt. „Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do hydrosililowania metody syntezy
związków krzemoorganicznych”

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Danuty Przybylskiej została wykonana pod opieką Pana prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Dysertacja Kandydatki do stopnia naukowego podejmuje temat ważny zarówno z perspektywy naukowej, jak i aplikacyjnej. Związki krzemoorganiczne stanowią dziś nieodłączny element nowoczesnych technologii – od materiałów konstrukcyjnych i transportowych, przez tekstylia, żywność i środki czystości, po wyroby medyczne – a ich wytwarzanie wciąż opiera się w dużym stopniu na hydrosililowaniu katalizowanym kompleksami platyny i rodu. **Wysoki koszt tych metali oraz krytyczne wymagania dotyczące czystości produktów (zwłaszcza w zastosowaniach biomedycznych i elektronicznych) czynią poszukiwanie alternatyw metodologicznych zadaniem pilnym i aktualnym.** W tym kontekście zaproponowane w pracy wykorzystanie reakcji hydrosulfidowania jako ścieżki syntezy organofunkcyjnych pochodnych krzemu jest koncepcją ambitną i dobrze osadzoną we współczesnych trendach „*greener chemistry*”. Hydrosulfidowanie cechuje wysoka selektywność i szybkość, a przede wszystkim możliwość uniknięcia drogich, trudno odzyskiwanych katalizatorów metali ciężkich. Naukowa wartość pracy wynika z dwóch komplementarnych aspektów: (I) optymalizacji warunków i doboru inicjatorów dla układów krzemoorganicznych, gdzie metoda ta jest wciąż słabo poznana, oraz (II) porównawczej oceny właściwości związków otrzymanych przez hydrosulfidowanie względem analogów z klasycznego hydrosililowania. Taki program badawczy ma potencjał dostarczyć wiarygodnych



WYDZIAŁ CHEMII

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

danych pozwalających ocenić realną przydatność hydrosulfidowania jako alternatywnej, bardziej ekonomicznej i potencjalnie bezpieczniejszej metody syntezy w chemii krzemoorganicznej. **W związku z powyższym uważam, że podjęty przez Kandydatkę do stopnia doktora temat jest aktualny i wykazuje duży potencjał aplikacyjny.**

Na rozprawę doktorską Pani mgr inż. Agnieszki Przybylskiej składają się 4 publikacje naukowe opublikowane w takich czasopismach jak: *Cellulose* (2 prace; wydawnictwo *Springer*; $IF_{2024} = 4,8$; 100 punktów ministerialnych), *RSC Advances* (1 artykuł; wydawnictwo *Royal Society of Chemistry*; $IF_{2024} = 4,6$; 100 punktów ministerialnych) oraz *Scientific Reports* (1 publikacja; wydawnictwo *Nature*; $IF_{2024} = 3,9$; 140 punkty ministerialne). **Stwierdzam zatem, że ustawowy wymóg posiadania co najmniej jednej publikacji związanej z doktoratem został spełniony z naddatkiem.** Zestaw publikacji potwierdza ciągłą aktywność i konsekwencję tematyczną. Widoczny jest przepływ „od syntezy do zastosowań” – od bibliotek związków po modyfikacje podłoży i parametry użytkowe (WCA, powłoki). To dobrze wzmacnia wiarygodność proponowanej alternatywy dla hydrosililowania.

Dysertacja ma formę monografii o klarownej, tradycyjnej kompozycji. Autorka przedstawia wprowadzenie z wyraźnie określonym celem, kompetentny przegląd literatury, część doświadczalną, a następnie szczegółową analizę wyników zakończoną trafnie uzasadnionymi wnioskami. Całość uzupełniają: bibliografia, informacja o źródłach finansowania oraz zestawienie osiągnięć naukowych. **W ocenie recenzenta zarówno układ, jak i treść rozprawy w pełni odpowiadają obowiązującym kryteriom formalnym i merytorycznym.**

Rozprawa zawiera obszerny przegląd literaturowy: od chemii krzemu i klasyfikacji związków krzemoorganicznych (silany, siloksany/”silikony”, silseskwioksany/POSS, silazany i silatrany), poprzez mechanizmy i katalizatory hydrosililowania (Chalk-Harrod i modyfikacje; związki Pt, Rh, Ir, Ru, Ni, Fe, Co; układy heterogeniczne i nośniki), aż po chemię „click” (reakcje tiol-en i tiol-Michael) i zastosowania organofunkcyjnych pochodnych krzemu w modyfikacji powierzchni. Układ treści jest logiczny i czytelny, a rozdziały 1.2–1.7 budują solidne podłoże pod część doświadczalną. W części tej bardzo pozytywnie oceniam: (I) wyjaśnienie różnic między inicjacją wolnorodnikową (w tym fotoinicjatory typu I/II; mechanizmy Norrish), a ścieżkami

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

jonowymi i metalokatalizą, ze schematami i omówieniem dezaktywacji katalizatorów (zatrucie S, reakcje uboczne), co dobrze kontekstualizuje potrzebę alternatyw dla kompleksów Pt/Rh, także pod kątem kosztów i czystości produktów, istotnych w zastosowaniach materiałowych, powłokowych i tekstylnych; (II) wprowadzenie do reakcji tiol-Michael (rola zasad/nukleofilu, czynniki wpływające na reaktywność alkenów/tioli) oraz do technik charakteryzacji (FT-IR, NMR, GC, SEM-EDS, WCA), które później są konsekwentnie użyte w części wynikowej. Rozdział literaturowy jest ogólnie kompetentny i szeroki. Doceniam, że Autorka osadza badania w nurcie „click chemistry” i „greener routes” dla związków krzemooorganicznych. Jednocześnie zwracam uwagę, że bibliografia otwiera się pozycjami podręcznikowymi oraz klasycznymi, a w samej pracy odwołania do najnowszych doniesień kończą się w praktyce na latach 2022–2023 (również w udokumentowanym dorobku publikacyjnym). Szkoda, że Kandydatka mocniej nie odwołała się do pozycji z lat 2023–2025 dotyczących: (I) katalizy związkami żelaza/kobaltu/niklu w reakcjach hydrosililowania, (II) „metal-free” aktywacji wiązania Si–H, (III) konkurencji reakcji tiol-en *versus* polimeryzacja akrylanów w materiałach powłokowych – by lepiej pokazać miejsce własnego wkładu na tle najnowszych doniesień literaturowych.

3/7

Część doświadczalna rozprawy jest obszerna i dobrze udokumentowana. Autorka systematycznie porównała sposoby inicjacji hydrosulfidowania: fotochemiczną (DMPA, TPO – typ I; BP, TX – typ II; także UV bez inicjatora), termiczną (AIBN, Luperox®101) oraz katalityczną (fosfiny: PPh₃, PMePh₂, DMPP; aminy: DABCO, DMAP, n-heksyloamina, TEA, DBU; kwas Lewisa: Sc(OTf)₃). Monitorowanie reakcji metodą GC z wewnętrznym standardem oraz jawny wzór na obliczanie konwersji to plusy metodyczne. Do kluczowych obserwacji opisanych przez Kandydatkę zaliczam: (I) W próbach przesiewowych dla modelu MPTMS + akrylan heksylu część układów fototermicznych generowała niepożądane homopolimery akrylanu; najwyższą selektywność i wydajność dał DMPP (kataliza „tiol-Michael”). Tę konkluzję Autorka przekuła w bibliotekę 15 organofunkcyjnych silanów (akrylanowe vs. metakrylanowe), wykazując krótsze czasy i wyższe wydajności dla akrylanów; (II) Rozwinięcie wątków aplikacyjnych: (i) modyfikacja bawełny przy użyciu cyklotetrasiloksanów i/lub POSS w schematach jedno- i wieloetapowych (UV/zol-żel); (ii) trwałość efektu (WCA przed/po praniu), SEM-EDS (C, O, Si, S/F),



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

superhydrofobowość bez fluorowców (S4.4) oraz z POSS (B3.2, WCA ~150–151°). Dane tabelaryczne (SEM-EDS) i interpretacje wpływu grup (np. upakowanie i odpychanie fluoroalkili vs. alkile) są przekonujące. Po przeczytaniu części doświadczalnej stwierdzam, że **do mocnych stron dysertacji zaliczyć można rzetelną metodykę badań, przekrojowe porównanie inicjatorów/katalizatorów oraz spójność między częścią syntetyczną i aplikacyjną.** Chciałbym jednak stwierdzić, że po uważnej analizie całości pracy nasunęły się recenzentowi następujące pytania i uwagi do doprecyzowania, które tylko i wyłącznie wynikają z ciekawości, nie umniejszając jakości pracy, którą oceniam wysoko:

1. W testach przesiewowych z akrylanami pojawia się problem homopolimeryzacji. Czy Autorka przeprowadziła ilościową walidację, że produkty „click” są wolne od śladów kopolimerów (np. GPC dla frakcji małocząsteczkowej/polimerycznej; 2D NMR, HSQC/HMBC do rozróżnienia aduktów tiol-en vs. uboczne przyłączenia/oligomery)? Podczas odpowiedzi można wskazać reprezentatywne widma i uzasadnienie przypisać.
2. Wykresy WCA są przekonujące, jednak proszę o informację dot. liczby powtórzeń, odchyłeń standardowych i informację o rozkładzie kropli (objętość, czas po depozycji). To ważne zwłaszcza przy różnicach rzędu kilku stopni i dla wniosków o superhydrofobowości.
3. Próba „pranie” to świetny krok. Czy testowano starzenie UV, ścieralność, odporność chemiczną (pH, pot/olej), oddychalność/faktura tkaniny? Dla aplikacji tekstylnej takie dane są równie istotne jak WCA.
4. SEM-EDS potwierdza obecność Si/S/F, ale jest to metoda objętościowa/„płytką”. Czy rozważano wykonanie analiz XPS (wysoko-powierzchniowe profile) lub TOF-SIMS w celu jednoznacznego potwierdzenia określonych grup funkcyjnych w różnych miejscach włókna? To mogłoby wesprzeć narrację o różnicach orientacji łańcuchów alkilowych vs. fluoroalkilowych.
5. Biblioteka 15 silanów oraz prace z cyklotetrasiloksanami/POSS są wartościowe. Proszę doprecyzować granice metody: które klasy akrylanów/metakrylanów i tioli były trudne

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

w badaniach ze względu na niską konwersję, reakcje uboczne, odbarwienia, zapach)?

Czy były przypadki inhibicji przez tlen/wilgocia mimo deklarowanej tolerancji?

6. Aspekt praktyczny: jak przeprowadzano neutralizację zapachu/resztek tioli po modyfikacji *in-fabric* (zwłaszcza przy pracy w UV „na sucho”)? Czy rozważano przeprowadzenie testów sensorycznych lub GC *sniffing*/GC-MS pozostałości?
7. Inne uwagi: (a) jakie jest źródło atomu H w produkcie ubocznym o wzorze MeHSiCl_2 na schemacie 5?; (b) na str. 18 jest napisane: „Cechą charakterystyczną silanoli jest to, że bardzo łatwo i szybko ulegają kondensacji w środowisku kwaśnym i zasadowym.” Czy można w związku z tym oczekiwać różnych produktów końcowych? Jeśli tak – to jakich?; (c) jaka jest rozpuszczalność poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów (POSS), o jakich jest napisane na str. 22, w matrycach polimerowych?; (d) czy zapisy, np. „Cu (II) i/lub Cu (I)” czy „platyna (0)” (str. 25 i 28 oraz w innych miejscach) są poprawne (chodzi o spację między symbolem/nazwą pierwiastka, a jego wartościowością)?; (e) szkoda, że rozdział 1.6 nie jest wzbogacony ilustracjami; (f) rysunek 66 jest podpisany: „Zdjęcia SEM...”, a powinno być „Obrazy SEM...”; (g) we wnioskach punkt I został tak sformułowany, że trudno uznać go za wniosek; (h) Autorka w bibliografii stosuje miejscami „wyszukane” skróty nazw czasopism, np. „*Dalt. Trans.*” zamiast *Dalton Trans.*

5/7

Praca jest napisana poprawną polszczyzną choć zdarzają się również wpadki stylistyczne i edycyjne, np. „...duża szybkość przebiegu...” (str. 13), „...związki krzemoorganiczne, które zaliczane są do chemii metaloorganicznej...” (str. 15), „...grupa metoksylova lub etoksylova, która wykazuje dużą reaktywność i zdolność do ulegania procesom hydrolizy i kondensacji...” (str. 18), „...katalizatory heterogeniczne mogą poszczycić się...” (str. 35), „klik” (str. 35), na niektórych rysunkach brakuje polskich znaków (np. rys. 11, 15, 17, itp.), „etap terminacji” (str. 38, rys. 18), „...celem pracy jest opracowanie...” (str. 51), „...pochodnych otrzymanych



WYDZIAŁ CHEMII

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

laboratoryjnie.” (str. 52). Oczywiście, przy tak obszernym opracowaniu trudno ustrzec się tego typu błędów, które wymieniam z racji funkcji.

Mimo powyższych uwag stwierdzam, że **rozprawa przedstawia spójny i dobrze zaprojektowany program badawczy z wyraźnie wyróżnionymi elementami nowości naukowej**: od przeglądu problemu (ograniczenia hydrosililowania) po praktyczną demonstrację hydrosulfidowania/thiol–Michael jako wydajnej i selektywnej drogi do pochodnych krzemooorganicznych, z wiarygodnym przejściem do aplikacji na włóknach (efekt hydro- i superhydrofobowy, trwałość po praniu). Część literaturowa została przygotowana kompetentnie, choć brakuje w niej najnowszych doniesień (2023–2025) oraz wybranych elementów porównania „*head-to-head*” z hydrosililowaniem. Część eksperymentalną oceniam wysoko za systematykę i konsekwencję; proszę jednak rozważyć w przyszłości uzupełnienia dotyczące selektywności (dowody 2D NMR/GPC), statystyki WCA, badań trwałości użytkowej oraz głębszej analityki powierzchni (XPS/TOF-SIMS).

Warto również podkreślić pozostałą aktywność naukową Doktorantki. W latach 2021–2024 prezentowała plakaty na konferencjach krajowych i międzynarodowych, m.in. na *10th European Silicon Days* (Montpellier, 2023), *ETCC 2022* (Kraków), *19th International Symposium on Silicon Chemistry* (Tuluza, 2021), Zjazdy PTChem 2022–2024, Kongresy Technologii Chemicznej KTChem 2022–2024. Prezentowane wyniki badań obejmowały: hydrosulfidowanie jako metoda funkcjonalizacji, silany organofunkcyjne jako prekursorzy materiałów (w tym przeciwmgielnych), modyfikatory gąbek melaminowych i rozdział układów woda/olej. Rozkład wystąpień pokazuje systematyczne prezentowanie wyników na forach specjalistycznych. To właściwie pozycjonuje Doktorantkę w społeczności zajmującej się związkami krzemu oraz badaniem powierzchni. Ponadto w latach 2023–2024 była stypendystką NCN w grantie kierowanym przez prof. Hieronima Maciejewskiego zatytułowanym: „Pochodne krzemooorganiczne zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów” (OPUS, nr rej. 2020/37/B/ST5/03266); jest to realizacja zgodna z profilem aplikacyjnym dysertacji (tekstylnictwo/funkcjonalizacja). Dodatkowo w samej rozprawie wskazano finansowanie badań w ramach NCN OPUS 15 („Synteza i charakterystyka



WYDZIAŁ CHEMII

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

materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych”, nr rej. 2018/29/B/ST8/00913). Udział w projektach potwierdza umiejętność pracy zespołowej i wpisanie badań w szersze, finansowane programy – to ważny element samodzielności badawczej.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Danuty Przybylskiej spełnia wymogi i warunki określone w Ustawie z 20 lipca 2018 r. *"Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce"* (Dz.U. z 2021 r. poz.478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i z przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania.