



90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112
Centrala: (0-42) 680-32-00
Dyrektor: (0-42) 680-32-18
Z-ca Dyrektora ds. Naukowych: (0-42) 680-32-14
Sekretariat Naukowy: (0-42) 680-32-32
e-mail: snbmm@cbmm.lodz.pl



Prof. dr hab. inż. Anna Kowalewska

Łódź, 24.11.2025

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk
Sienkiewicza 112
90-363 Łódź
anko@cbmm.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Danuty Przybylskiej
pod tytułem: „*Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do hydrosililowania
metody syntezy związków krzemoorganicznych*”
wykonanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Hieronima Maciejewskiego
w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Reakcja hydrosililowania, powszechnie stosowana w nowoczesnym przemyśle do produkcji funkcjonalnych silanów, powłok silikonowych i kaucuków jest jednym z najbardziej wszechstronnych narzędzi do tworzenia wiązań Si-C. Ta metoda syntezy wykorzystuje katalizatory z grupy platynowców, co ze względu na ich koszt, jest znaczącą niedogodnością. Dlatego też poszukuje się obecnie nie tylko bardziej dostępnych komercyjnie katalizatorów, ale również nowych dróg syntetycznych alternatywnych do hydrosililowania. Reakcja addycji eno-tiolowej zaczęła budzić coraz większe zainteresowanie jako metoda otrzymywania i funkcjonalizacji związków krzemoorganicznych. Analogicznie do hydrosililowania, polegającego na addycji ugrupowania Si-H do wiązań wielokrotnych C-C, reakcja hydrosulfidowania polega na przyłączeniu do nich grupy merkaptu w celu uzyskania produktów addycji 1,1- i/lub 1,2-, w zależności od zastosowanych parametrów procesu. Komercyjna dostępność tiozwiązków organicznych i krzemoorganicznych umożliwia uzyskanie szerokiego zakresu pochodnych o różnej budowie molekularnej. W niektórych przypadkach, szczególnie wymagających użycia substratów takich jak pochodne amin, alkoholi, kwasów karboksylowych, zastosowanie tego podejścia może przynieść lepsze rezultaty niż hydrosililowanie. Należy zauważyć, że proces addycji eno-tiolowej można stosować sekwencyjnie w połączeniu z innymi reakcjami, w tym z hydrosililowaniem. W zdecydowanej większości prac dotyczących hydrosulfidowania, również syntezy sfunkcjonalizowanych silikonów, stosuje się procesy rodnikowe, najczęściej inicjowane fotochemicznie. Interesującym wariantem, aczkolwiek mało jeszcze zbadanym, jest reakcja tio-Michaela, w której tiole są przyłączane do związków nienasyconych zawierających grupy elektroakceptorowe w pozycji α .

W ten obszar tematyczny wpisują się prace badawcze prowadzone przez panią mgr Agnieszkę Przybylską pod kierunkiem pana Prof. dr hab. Hieronima Maciejewskiego w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Celem powierzonej mi do recenzji pracy doktorskiej było opracowanie efektywnej metody syntezy pochodnych krzemoorganicznych w oparciu o reakcję addycji tioli do związków nienasyconych. Lektura

dysertacji pozwala mi potwierdzić pełną realizację tych zamierzeń. Pani mgr Agnieszka Przybylska przedstawiła w jasny sposób koncepcję badań, prowadzących do wyznaczonego celu. W ramach prowadzonych prac, w celu wyłonienia najbardziej efektywnej drogi syntetycznej, dokonano porównania efektywności różnych inicjatorów i katalizatorów procesu hydrosulfidowania. Doktorantka podjęła się również analizy wpływu zmian struktury chemicznej reagentów na wynik reakcji. Integralnym elementem badań była pełna charakterystyka spektroskopowa nowo otrzymanych związków krzemooorganicznych, oraz wskazanie możliwości aplikacyjnego ich wykorzystania w syntezie materiałów hybrydowych jak również modyfikacji powierzchni. Należy w tym miejscu podkreślić znaczące osiągnięcia w dziedzinie chemii pochodnych krzemooorganicznych jako materiałów stosowanych do modyfikacji powierzchni, dokonane w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska napisana została w języku polskim w formie klasycznej dysertacji. Zawiera ona wyniki badań uzyskanych w ramach projektów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów OPUS 19, UMO-2020/37/B/ST5/03266 *„Pochodne krzemooorganiczne zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów”* oraz OPUS 15, UMO-2018/29/B/ST8/00913 *„Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych”*. Komentarz opisujący wyniki przeprowadzonych eksperymentów poprzedzony jest stroną tytułową i spisem treści, po których następuje streszczenie (w języku polskim i języku angielskim), wprowadzenie literaturowe w tematykę rozprawy, zdefiniowany cel pracy oraz opis wykonanych doświadczeń. Po części zawierającej omówienie wyników badań i zakończonej podsumowaniem oraz wnioskami z nich płynącymi, zamieszczono bibliografię (spis cytowanej literatury zawiera 174 pozycji związanych z tematyką przedmiotu rozprawy), wykaz stosowanych skrótów i akronimów oraz spis tabel i rysunków, po których następuje ankieta dorobku naukowego przedstawiającego listę osiągnięć Doktorantki (w tym wykaz publikacji, podsumowanie udziału w konferencjach i projektach naukowych).

Właściwa część rozprawy rozpoczyna się wprowadzeniem literaturowym dotyczącym syntezy hybrydowych związków krzemooorganicznych oraz ich wykorzystania w modyfikacji powierzchni. Przedstawiono bardzo szczegółową charakterystykę dwóch alternatywnych metod funkcjonalizacji pochodnych krzemooorganicznych: hydrosililowania oraz hydrosulfidowania, będącego przedmiotem dysertacji. Pani mgr Agnieszka Przybylska scharakteryzowała dokładnie znane mechanizmy reakcji hydrosililowania, w tym dokonując przeglądu stosowanych katalizatorów oraz analizując zalety i wady procesu hydrosililowania. Następnie przedstawiła ideę reakcji typu „click”, do których zalicza się często reakcję hydrosulfidowania, oraz dokonała analizy mechanizmów reakcji addycji eno-tiolowej. Opisując mechanizm wolnorodnikowy przedstawiła metody otrzymywania rodników tyłowych z zastosowaniem różnego rodzaju inicjatorów. Następnie skupiła się na reakcji addycji tio-Michaela, porównując mechanizmy jej przebiegu w przypadku stosowania jako katalizatorów zasad lub nukleofilów. Dokonała także analizy reaktywności alkenów i tioli w reakcji addycji eno-tiolowej, w zależności od ich budowy chemicznej. Na końcu tej części dysertacji Autorka zamieściła również zwięzły opis technik analitycznych stosowanych do charakterystyki związków krzemooorganicznych, skupiając się na informacjach potrzebnych w jej pracy badawczej. Podsumowując, wprowadzenie do rozprawy doktorskiej pani mgr Agnieszki Przybylskiej stanowi doskonałe kompendium wiedzy zarówno na temat reakcji hydrosililowania jak i hydrosulfidowania, jako alternatywnych metod w syntezie związków krzemooorganicznych.

W części doświadczalnej pracy przedstawiono spis odczynników stosowanych w badaniach, w tym związki krzemoorganiczne i organiczne, inicjatory, katalizatory oraz rozpuszczalniki. Doktorantka następnie przedstawiła zarys stosowanych technik analitycznych, z wyszczególnieniem parametrów analiz. Były to spektroskopia NMR (^1H , ^{13}C oraz ^{29}Si), spektroskopia FT-IR, chromatografia gazowa, które stosowano do identyfikacji i charakterystyki strukturalnej uzyskiwanych produktów oraz przebiegu prowadzonych reakcji. W badaniach stosowano również skaningową mikroskopię elektronową (SEM) połączoną z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), oraz pomiar statycznego kąta zwilżania wodą (WCA), które były użyte do charakterystyki morfologii i właściwości powierzchniowych materiałów modyfikowanych za pomocą zsyntetyzowanych pochodnych krzemoorganicznych. Ten rozdział dysertacji kończą opisy metodyki pracy badawczej (w tym eksperymentów prowadzonych w atmosferze obojętnej i z zastosowaniem promieniowania nadfioletowego) oraz testów aktywności inicjatorów w procesach katalitycznych, fotochemicznych i termicznych.

W głównej części pracy doktorskiej przedstawionej przez panią mgr. Agnieszkę Przybylską, w rozdziale czwartym rozprawy, w logicznym ciągu przedstawione zostały wyniki badań uzyskanych przez Doktorantkę, w etapach odpowiadających dokonywanej optymalizacji syntez oraz zmian morfologii i właściwości materiałów modyfikowanych za pomocą pochodnych krzemoorganicznych, uzyskanych na drodze addycji eno-tiolowej. Po omówieniu rezultatów tych badań zamieszczono podsumowanie i wnioski wskazujące najważniejsze osiągnięcia pracy badawczej Doktorantki opisanej w dysertacji. W rozdziale 4.1 przedstawiono wyniki badań przesiewowych aktywności inicjatorów reakcji hydrosulfidowania akrylanu heksylu za pomocą (3-merkaptopropyl)trimetoksylanu. Analizowano przebieg i skład produktów reakcji wolnorodnikowych z wykorzystaniem fotoinicjatorów oraz inicjatorów termicznych, a także addycji tio-Michaela (katalizowanej fosfinami i aminami). Wykonano także próbne podejście do reakcji tio-Michaela katalizowanej za pomocą kwasu Lewisa ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$). Reakcjom addycji wolnorodnikowej oraz katalizowanej kwasem Lewisa towarzyszyła, jako proces uboczny, homopolimeryzacja akrylanu heksylu. W badanym układzie najlepsze wyniki pod względem wydajności i selektywności uzyskano stosując procedurę addycji tio-Michaela wobec dimetylofenylofosfiny (DMPP). Na tej drodze zsyntetyzowano z bardzo dobrą wydajnością 15 pochodnych (3-merkaptopropyl)trimetoksylanu i związków akrylowych lub metakrylowych o różnej morfologii. Ich strukturę scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR jak również spektroskopii FT-IR.

Rozdział 4.2 zawiera rozważania na temat wpływu rodzaju reagenta organicznego zawierającego wiązanie $\text{C}=\text{C}$ (stosowano pochodne akrylanowe i metakrylanowe) na przebieg reakcji hydrosulfidowania. Stwierdzono, że akrylany były dużo bardziej reaktywne, ze względu na występowanie korzystniejszych warunków stereoelektronowych. Addycja tiolu do metakrylanów była wolniejsza i mniej wydajna. Wykazano również, że w przeciwieństwie do hydrosililowania związków posiadających dwie grupy nienasycone (np. metakrylanową i alilową), w przypadku hydrosulfidowania na drodze reakcji tio-Michaela można uzyskać selektywną addycję tylko do bardziej reaktywnej z nich. W tych warunkach uzyskano również bardzo dobre rezultaty addycji do pochodnych aminowych, które nie są wdziecznymi substratami reakcji hydrosililowania ze względu na zatrucie katalizatorów metaloorganicznych. Wybrane produkty reakcji tio-Michaela (oznaczone jako P6-P9) zostały wykorzystane do modyfikacji tkaniny bawełnianej metodami zanurzeniową i natryskową. Zmianę energii powierzchniowej tak uzyskanych próbek analizowano dokonując pomiaru kątów zwilżania. Uzyskane powłoki wykazywały, bezpośrednio po naniesieniu jak i po procesie prania, trwałe właściwości

hydrofobowe ($\text{WCA} > 137^\circ$) a nawet superhydrofobowe ($\text{WCA} > 150^\circ$ w przypadku P6) oraz oleofobowe (kąt zwilżania n-heksanem 126° w przypadku P6).

W rozdziale 4.3. omówiono rezultaty badań wpływu pochodnej tiolowej na przebieg reakcji addycji tio-Michaela do (3-metakryloksypropylo)trimetoksylsilanu, prowadzonej wobec silnych zasad (DBU, DBN oraz TMG). Reakcje te przebiegały znacznie wolniej i wymagały użycia większej ilości katalizatora niż odpowiednie reakcje z udziałem (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilanu. 1,1,3,3-Tetrametyloguanidyna (TMG) okazała się być najlepszym katalizatorem w tym układzie, pozwalając na uzyskanie klarownego produktu z najmniejszą zawartością produktów ubocznych. (3-Merkaptopropylo)trimetoksylsilan użyto również do hydrosulfidowania politerów allilowych. Wyniki badań tych reakcji opisano w rozdziale 4.4. Na tej drodze uzyskano cztery pochodne krzemooorganiczne z łańcuchem polieterowym zakończonym ugrupowaniami hydroksylowymi, metoksyłowymi lub estrowymi. Należy w tym miejscu podkreślić, iż hydrosililowanie polanych związków allilowych często jest nieselektywne. Polarne pochodne zsyntetyzowane z użyciem (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilanu miały oczekiwaną budowę chemiczną. Zostały użyte do modyfikacji płytek mikroskopowych a uzyskane w ten sposób powłoki wykazywały właściwości hydrofilowe.

Doktorantka podjęła się również zbadania możliwości uzyskania nowych związków krzemooorganicznych na drodze hydrosulfidowania olefin za pomocą merkaptosilatranów (rozdział 4.5). W reakcjach fotoaddycji, prowadzonych w obecności DMPA w roztworze DCM, uzyskano w bardzo wysoka wydajnością pochodne (3-merkaptopropylo)silatranu i czterech związków nienasyconych. Autorka rozprawy wskazała cel tych badań (użycie hydrosulfidowania do uzyskania związków krzemooorganicznych mogących potencjalnie być wykorzystane do efektywnej modyfikacji powierzchni), nie kontynuowała jednak prac eksperymentalnych w tym kierunku.

Wyniki badań opisanych w ostatnich rozdziałach rozprawy dotyczyły syntezy nowych pochodnych cyklotetrasiloksanowych (rozdział 4.6) i silseskwioxanowych (rozdział 4.7), oraz użyciu ich do hydrofobizacji tkaniny bawełnianej. Addycję (3-merkaptopropylo)trimetoksylsilanu oraz długłańcuchowych tioli alifatycznych (C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{18}) do 2,4,6,8-tetrametylo-2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksanu prowadzono jedno- lub dwuetapowo. Uzyskane produkty poddano reakcji hydrolizy i kondensacji a następnie naniesiono uzyskany zol na tkaninę bawełnianą. Alternatywnie dokonywano na różne sposoby bezpośredniej modyfikacji próbek bawełny w roztworze, na drodze fotoinicjowanej addycji tioli. Modyfikowana w ten sposób powierzchnia tkaniny bawełnianej wykazywała trwałe właściwości hydrofobowe (bezpośrednio po naniesieniu jak i po procesie prania), a nawet superhydrofobowe w przypadku próbki S4.5 ($\text{WCA} > 150^\circ$). Należy podkreślić, że wynik ten uzyskano nie stosując niekorzystnych dla środowiska pochodnych fluoroalkilowych.

Ostatnią grupą pochodnych krzemooorganicznych zbadanych przez Doktorantkę w reakcji hydrosulfidowania były oktaedryczne sferokrzemiany. Zsyntetyzowane dwufunkcyjne pochodne zawierające ugrupowania winylowe/metoksyłowe (S33), winylowe/alkilowe (S34), metoksylilowe/alkilowe (S35), winylowe/fluoroalkilowe (S36), oraz metoksylilowe/fluoroalkilowe (S37) zostały wykorzystane do hydrofobizacji tkanin bawełnianych. Podobnie jak w przypadku funkcyjnych cyklotetrasiloksanów, zastosowano w tym celu procedurę polegającą na wykorzystaniu procesu zol-żel lub bezpośredniego naświetlania roztworów sfunkcjonalizowanych POSS zawierających zanurzoną próbkę tkaniny (3 metody różniące się kolejnością etapów). Uzyskano próbki zhydrofobizowanej tkaniny bawełnianej ($\text{WCA} > 133^\circ$, w przypadku próbki B3.2. modyfikowanej POSS

z przyłączonymi łańcuchami fluoroalkilowymi, stwierdzono $WCA > 150^\circ$). Morfologię próbek tkanin bawełnianych zhydrofobizowanych poprzez nanoszenie sfunkcjonalizowanych cyklosiloksanów i silseskwioakanów zbadano za pomocą mikroskopii skaningowej. Dokonano również oceny względnego składu pierwiastków na ich powierzchni stosując technikę (SEM EDS).

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pani mgr Agnieszki Przybylskiej zawiera oryginalne wyniki naukowe oraz stanowi cenny wkład zarówno w badania nad nowymi drogami uzyskiwania hybrydowych pochodnych krzemoorganicznych, jak również w badania aplikacyjne dotyczące ich stosowania w celu opracowania nowych technologii, w tym hydrofobizacji powierzchni. Zaproponowany zakres i tematyka badań, jak również interpretacja wyników eksperymentalnych, są spójne. Wykonane i opisane w dysertacji prace miały charakter poznawczy i wniosły znaczący element nowości poprzez rozwinięcie metod syntetycznych w obszarze chemii krzemu. Ze względu na rolę recenzenta przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej muszę w tym miejscu wymienić kilka uwag, które nasunęły się po jej analizie. Pragnę jednak podkreślić, że poniższe uwagi nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę tej pracy.

1. Doktorantka pisze o „odrywaniu atomu wodoru” w trakcie addycji tio-Michaela – w tych reakcjach odrywane są protony (pozostawiając anion tiolanowy). Odejście atomów wodoru może następować w procesach wolnorodnikowych.
2. W trakcie syntezy dwufunkcyjnych pochodnych cyklosiloksanowych i silseskwioksanowych nie wspomniano o możliwości uzyskania produktów o statystycznym rozkładzie grup funkcyjnych wokół struktur siloksanowych (w przypadku oktaedrycznych sferokrzemianów nie przedstawiono również charakterystyki NMR). Bardzo proszę o wyjaśnienie tego problemu w odniesieniu do danych literaturowych (np. *Materials* 2020, 13, 3966; *Dalton Trans.* 2023, 52, 16607). Czy addycja tiolu do jednej grupy winylowej cyklotetrasiloksanu powoduje względną zmianę reaktywności grup sąsiednich? Ponadto, w przypadku większości cyklotetrasiloksanów należy spodziewać się obecności mieszaniny izomerów geometrycznych (*all-cis*, *cis-cis-trans*, *cis-trans-cis*, and *all-trans*, np. *Organometallics* 1984, 3, 1070-1075; *Organometallics* 2003, 22, 3717-3722). Tym należy tłumaczyć zwiększenie ilości linii rezonansowych grup metylowych związanych z atomami krzemu (w zakresie przesunięć chemicznych 0.0-0.2 ppm), opisanych w Tabelach 17 i 19 jako multiplety.
3. Wszystkie widma NMR zamieszczone w dysertacji powinny mieć podobny zakres przesunięć chemicznych (^1H NMR: około 8.0 do -1.0 ppm; ^{13}C NMR 200 do -10 ppm; ^{29}Si NMR: 20 do maksymalnie -140 ppm). W części literaturowej opisującej zróżnicowanie przesunięć chemicznych ^{29}Si w zależności od otoczenia atomów krzemu (M, D T, Q) nie wspomniano o wpływie rodzaju hybrydyzacji atomów węgla związanych bezpośrednio z tymi atomami krzemu (podstawniki alkilowe, alkenylowe, aryłowe), co jest ważne i ma związek z treścią dysertacji. W przypadku analizy NMR dwufunkcyjnych cyklotetrasiloksanów stwierdzono, że dzięki odpowiedniemu doborowi stosunków stechiometrycznych możliwe było otrzymanie pożądanych dwu- lub czterofunkcyjnych pochodnych. Czy intensywność/pole powierzchni linii rezonansowych poszczególnych atomów krzemu (np. rys.50) oraz proporcja sygnałów od grup winylowych i metoksyloowych na rys. 49 rzeczywiście o tym świadczą?

4. Doktorantka stosowała w swej pracy spektroskopię FT-IR – charakterystyczne pasma drgań zostały wymienione w tabelach, jednak bez przypisania konkretnych częstości charakterystycznych dla grup funkcyjnych. Taka informacja (na przykład na rysunkach ilustracyjnych) wzbogaciłaby rozprawę i byłaby bardzo użyteczna dla czytelników.
5. Dlaczego przedstawione w tabeli 22 dane odnośnie względnego % udziału wagowego krzemu i siarki w tkaninach wytworzonych metodami I i IV (próbki B1.1, B1.2, B4.1, B4.2) różnią się tak znacząco od uzyskanych metodami II i III? We wszystkich przypadkach osiągnięcie planowanego poziomu podstawienia powinno skutkować zbliżonymi % wag. Si i % wag. S. Czy przyczyną może być ewentualny fakt statystycznego rozmieszczenia podstawników wokół rdzenia silseskwioksanowego? Mogłoby to utrudniać addycję tioli do grup S-H w metodzie IV. Dodatkowo, agregaty na powierzchni włókien bawełny na rysunku 59 nie mogą być spowodowane splątaniem długich łańcuchów alkilowych (podobny efekt byłby obserwowany również w przypadku modyfikacji bawełny funkcjonalizowanymi silseskwioksanami - rys. 66). Są to raczej agregaty powstałe w czasie żelowania nadmiaru zolu. Bardzo proszę o informację o tym, w jaki sposób tkaniny bawełniane były traktowane po zakończeniu naświetlania UV – tego opisu brak w dysertacji.
6. W porównaniu hydrosililowania i hydrosulfidowania podano głównie pozytywne aspekty tych reakcji, a nie uwzględniono jednak niepożądanych. Na przykład nie wspomniano o reakcjach ubocznych w reakcjach z udziałem rodników tylowych (w tym ich dimeryzacji do disulfidów).
7. Rozprawa jest napisana w sposób bardzo jasny i przejrzysty. Doktorantka nie ustrzegła się jednak kilku drobnych błędów nomenklaturowych, edycyjnych i interpunkcyjnych. Na zdjęciach SEM brak wyraźnego wskazania skali powiększenia. Wzory substancji i schematy reakcji na rysunkach mogłyby być trochę większe. Brak też odniesienia w tekście do rysunków 20, 27 i 28. Na rysunkach 61 i 64 błędnie narysowano grupę merkaptopropylową (od powierzchni). Pod rysunkiem 66 umieszczono dwukrotnie ten sam podpis. W przypadku danych opisujących zwilżalność powierzchni modyfikowanej bawełny nie dokonano oszacowania błędów pomiaru (takie wyniki można znaleźć jedynie w tabeli 15).

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska pani mgr Agnieszki Przybylskiej, zatytułowana „*Reakcje hydrosulfidowania jako alternatywne do hydrosililowania metody syntezy związków krzemoorganicznych*” spełnia wszystkie wymagania i warunki określone w art. 187 ust. 1-2 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (tekst jedn. Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnosząc do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pani mgr Agnieszki Przybylskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedstawionej dysertacji oraz dorobek publikacyjny i naukowy Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Agnieszki Przybylskiej. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam nowatorskim charakterem pracy. Tematyka badawcza

jest związana z ciągle jeszcze mało poznaną w obszarze pochodnych krzemooorganicznych metodologią związaną z addycją związków tioorganicznych do wiązań wielokrotnych C-C przyłączonych do atomów krzemu, w tym prowadzącą do uzyskania z ich udziałem hybrydowych materiałów makrocząsteczkowych. Autorka rozprawy przeprowadziła optymalizację reakcji addycji tiol-en, zarówno pod kątem inicjatorów tego procesu, jak również oszacowała wagę innych czynników wpływających na szybkość badanych reakcji. Dlatego opracowane przez Doktorantkę protokoły syntetyczne mogą stanowić znakomitą bazę danych nie tylko dla badaczy zajmujących się chemią związków krzemooorganicznych, ale też dużego grona naukowców związanych z szeroko pojętą dziedziną inżynierii materiałowej. Wyniki uzyskane przez Autorkę rozprawy, stanowią nie tylko aktualny temat rozważań naukowych w związku z opracowaniem efektywnych procedur hydrosulfidowania pochodnych krzemooorganicznych. Opisane w rozprawie procedury doprowadziły także do powstania biblioteki nowych związków krzemooorganicznych o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym. W rozprawie opisano szczegółowo procedury modyfikacji różnorodnych powierzchni (tkanina bawełniana, szkło) w celu nadania im właściwości hydrofobowych lub hydrofilowych. Należy podkreślić, że stosując małącząsteczkowe, komercyjnie dostępne prekursorsy, Doktorantka uzyskała trwały efekt superhydrofobizacji i oleofobizacji powierzchni tkaniny bawełnianej.

Pani mgr Agnieszka Przybylska może ponadto poszczycić się współautorstwem 4 publikacji (w 1 z nich jest pierwszym autorem) opublikowanych w latach 2022-2023 w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym i wysokich współczynnikach oddziaływania, umieszczonych w bazie *Journal Citation Reports*. Sumaryczny Impact Factor (IF) według listy *JCR* na rok wydania publikacji wynosi: 18,3. Znaczący jest także aktywny udział pani mgr Przybylskiej w konferencjach. Doktorantka czynnie uczestniczyła w krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych w latach 2021-2024, przedstawiając wyniki swych badań w formie prezentacji posterowych osobiście (7 posterów) lub w ramach współautorstwa (6 prezentacji). Całościowo ujmując, jest to dobry dorobek na tym etapie kariery naukowej, co świadczy o zaangażowaniu Doktorantki w pracę badawczą.

Z poważaniem,