



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

Łódź, 15.04.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Anny Mrzygłód
pt. „*Układy dendrytyczne na bazie funkcjonalizowanych silseskwioksanów – synteza i charakterystyka*”
wykonanej pod kierunkiem Prof. UAM dr hab. Beaty Dudziec
w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Celem naukowym przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej było opracowanie selektywnych i efektywnych metod syntezy hybrydowych makrocząsteczek o budowie dendrytycznej i różnej funkcjonalności, w których rdzenie zbudowane były z poliedrycznych silseskwioksanów, w tym monofunkcyjnych oktasilseskwioksanów oraz di- i tetrafunkcyjnych silseskwioksanów typu double-decker, jak również zbadanie właściwości fizykochemicznych uzyskanych produktów.

Wielościennie oligomeryczne silseskwioksany (POSS) są jednym z najbardziej intrygujących przykładów dobrze zdefiniowanych hybrydowych nanobloków molekularnych. Ich nieorganiczne krzemionkowe rdzenie są otoczone organicznymi grupami funkcyjnymi umożliwiającymi dalszą modyfikację chemiczną, w tym uzyskanie hierarchicznych struktur. Dzięki wielofunkcyjności można odpowiednio zaprojektować strukturę takich cząsteczek poprzez zmianę zawartości lub rodzaju podstawników organicznych, co czyni POSS idealnym budulcem do konstruowania nanostrukturalnych materiałów hybrydowych i nanokompozytów. Pochodne POSS mogą również nadawać interesujące właściwości fizykochemiczne i mechaniczne matrycom polimerowym, są kompatybilne z biosystemami oraz innymi materiałami funkcjonalnymi. Ze względu na specyficzne właściwości POSS, związany z nimi obszar chemii materiałów rozwinął się intensywnie w ciągu ostatnich dwóch dekad. Należy w tym miejscu podkreślić bardzo znaczące osiągnięcia w dziedzinie chemii poliedrycznych silseskwioksanów, dokonane w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W ten obszar badań naukowych wpisują się prace prowadzone przez panią mgr Aleksandrę Mrzygłód, która skupiła się w swoich badaniach nad wykorzystaniem POSS w syntezie struktur dendrytycznych.

Dendrymery są rodzajem rozgałęzionych monodispersyjnych makrocząsteczek o strukturze fraktalnej, zbudowanych z wewnętrznego rdzenia, powtarzających się jednostek tworzących kolejne warstwy makrocząsteczek (generacje), oraz zewnętrznych grup funkcyjnych. Dendrymery są często wykorzystywane jako organiczne bloki budulcowe do wytwarzania materiałów hybrydowych, np. poprzez wykorzystanie przestrzeni wewnątrzcząsteczkowych do enkapsulacji cząsteczek tzw. „gości”

(w tym np. leków). Ważnym elementem inżynierii strukturalnej dendrymerów jest dobór odpowiedniego wielofunkcyjnego rdzenia jak również dróg syntetycznych pozwalających na uzyskanie kolejnych generacji makrocząsteczek. Zastosowanie wielofunkcyjnego rdzenia POSS jako budulca do konstruowania materiałów o strukturze fraktalnej jest bardzo interesującym pomysłem. Pomimo doniesień literaturowych na temat tego rodzaju połączeń, ciągle poszukiwane są nowe systemy pozwalające na uzyskanie z wysoką wydajnością hybrydowych makromolekuł dendrytycznych o regularnej strukturze kolejnych generacji. Opracowanie nowych dróg syntetycznych uwzględniających dokonywanie modyfikacji w obszarze nieorganicznego rdzenia oraz wprowadzenie specyficznych grup funkcyjnych, jest ważnym i ciekawym podejściem rozwijającym obszar zastosowań cząsteczek POSS w syntezie dendrymerów.

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska jest Przewodnikiem napisanym w języku polskim w formie komentarza do spójnego tematycznie cyklu czterech artykułów. Zostały one opublikowane w latach 2022-2023 w języku angielskim w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, umieszczonych w bazie *Journal Citation Reports*:

- P1. *Dalton Transactions*, 2022, 51, 1144-1149 (RSC)
- P2. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10, 4587-4596 (RSC)
- P3. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62, 16932-16942 (ACS)
- P4. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62, 21343-21352 (ACS)

Sumaryczny Impact Factor (IF) według listy *Journal Citation Reports* (JRC) na rok wydania publikacji wynosi: 20,20. We wszystkich z nich pani mgr Aleksandra Mrzygłód jest pierwszym autorem, w jednej z nich również współautorem korespondencyjnym.

Dysertacja zawiera wyniki badań uzyskanych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wykorzystaniem infrastruktury Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w ramach projektów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programów OPUS (granty nr 2021/41/B/ST5/02028 oraz 2016/23/B/ST5/00201), grantów doktoranckich z projektu Uniwersytet Jutra I nr POWR.03.05.00-00-Z303/17 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, projektu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Konkurs 17, Zadanie 02 – Wsparcie procesu aplikacji grantowych: merytoryczne, techniczne i językowe; nr wniosku 017/02/SNŚ/0001, pt.: "Poliolowe układy dendrytyczne na bazie rdzeni silseskwioxanowych", oraz projektu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza; konkurs 048, zadanie 13 – Wsparcie umiędzynarodowienia badań naukowych prowadzonych w Szkole Doktorskiej UAM, nr wniosku: 048/13/UAM/0017, w ramach którego Autorka dysertacji odbyła staż naukowy w grupie badawczej prof. Marii Pilar García Armada na Universidad Politécnica de Madrid. Staż naukowy zaowocował jedną z publikacji (P3) wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

Komentarz do cyklu publikacji poprzedzony jest stroną tytułową, wykazem stosowanych skrótów oraz streszczeniem (w języku polskim i języku angielskim), po których następuje ankieta dorobku naukowego przedstawiającego listę osiągnięć Doktorantki (w tym wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, pozostałych publikacji, lista nagród i wyróżnień oraz podsumowanie udziału w konferencjach i projektach naukowych). Właściwa część rozprawy rozpoczyna się wprowadzeniem literaturowym dotyczącym hybrydowych związków krzemooorganicznych z grupy silseskwioxanów oraz ich zastosowania w syntezie makrocząsteczek o budowie dendrytycznej. Obejmuje ono charakterystykę poliedrycznych oligomerycznych silseskwioxanów o różnej budowie rdzenia, opis metod ich funkcjonalizacji (ze szczególnym uwzględnieniem syntez w warunkach katalizy metaloorganicznej), uzyskiwanych właściwości i ewentualnych zastosowań. Doktorantka przedstawiła również zarys metod otrzymywania dendrymerów porównując dywergentną i konwergentną drogę ich syntezy. Scharakteryzowane zostały także obszary aplikacji makrocząsteczek dendrytycznych. Wprowadzenie zakończone jest rozważaniami na temat różnego rodzaju silseskwioxanowych

układów dendrytycznych, ich morfologii, metod syntezy, właściwości oraz potencjalnych zastosowań. W dalszej kolejności przedstawiony jest zdefiniowany cel podjętej pracy badawczej oraz omówienie rezultatów uzyskanych w czterech etapach, odpowiadających tematom poszczególnych publikacji wchodzących w skład cyklu, z podkreśleniem cech pionierskich przeprowadzonych badań.

P1: Synteza i charakterystyka winylo- i chlorometyleno-podstawionych dendrymerów silseskwioxanowych

Publikacja stanowiąca pierwszą część rozprawy poświęcona jest opracowaniu metod syntezy układów dendrytycznych o trzech typach rdzeni silseskwioxanowych – monofunkcyjnych T_8 posiadających 7 grup inertnych ($R = iBu$ lub Ph) oraz di- i tetrafunkcyjnych silseskwioxanów typu double-decker. Uzyskane cząsteczki posiadały, w zależności od rodzaju rdzenia, od 3 do 12 grup reaktywnych (winylowych lub chlorometylenowych). W ramach przeprowadzonych badań opracowano warunki syntezy (kondensacja odpowiednich prekursorów zawierających grupy silanolowe z chlorotriwinylosilanem) oraz protokoły wyodrębniania pięciu winylopodstawionych układów dendrytycznych generacji G_1 , które scharakteryzowano szczegółowo metodami spektroskopowymi. Przedyskutowano wpływ stechiometrii reakcji na wydajność poszczególnych struktur silseskwioxanowych. Należy podkreślić, że układy dendrytyczne z rdzeniem typu DDSQ zostały opisane po raz pierwszy.

Prowadząc badania nad syntezą pochodnej DDSQ- $t(OSiVi_3)$ Doktorantka uzyskała także nowy polidryczny silseskwioxan – cząsteczkę typu double-decker z jednostronnie domkniętą krawędzią (semi-DDSQ- $d(OSiVi_3)$). Związek ten został wyizolowany w czystej postaci. Scharakteryzowano również jego strukturę krystaliczną za pomocą rentgenografii strukturalnej. W kolejnym etapie dobrano odpowiednio indywidualne warunki reakcji hydrosililowania (w zależności od typu rdzenia i grup inertnych oraz ilości grup funkcyjnych) w celu zoptymalizowania metody uzyskania dendrymerów oznaczonych jako $iBuT_8-(SiCH_2Cl)_3$, $PhT_8-(SiCH_2Cl)_3$, $DDSQ-d(SiCH_2Cl)_3$ oraz $DDSQ-t(SiCH_2Cl)_3$, zarówno pod względem regioselektywności jak i wydajności reakcji. Zbadano rozpuszczalność zsyntetyzowanych makrocząsteczek dendrytycznych w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Co istotne, opracowano również wydajne protokoły pozwalające na bardzo dokładne oczyszczenie poszczególnych produktów. Obecność reaktywnych grup funkcyjnych (winylowych i chlorometylenowych) pozwoliła w dalszym toku badań na użycie makrocząsteczek dendrytycznych w celu uzyskania bardziej rozbudowanych struktur.

P2: Synteza i charakterystyka silseskwioxanowych układów dendrytycznych o ramionach karbosilanowych

Rdzenie silseskwioxanowe przygotowane na etapie **P1** zostały wykorzystane do syntezy rozbudowanych przestrzennie cząsteczek dendrytycznych na drodze reakcji hydrosililowania. W trakcie badań zbadano wpływ takich czynników jak umiejscowienie wiązań Si-H i Si-HC=CH₂ w poszczególnych reagentach, na regioselektywność addycji grupy Si-H do podwójnego wiązania C=C. W celu uzyskania jak największej selektywności procesu w kierunku produktu β -addycji, rozważono dwie drogi podejść syntetycznych. Różniły się one umiejscowieniem grupy winylowej [pochodna silseskwioxanowa (ścieżka A) lub cząsteczki przyłączanego dichlorometylowinylosilanu (ścieżka B)]. Stwierdzono, że użycie dichlorometylowinylosilanu prowadzi do uzyskania mieszaniny produktów (80% produktu β i 20% produktu α). W obydwu przypadkach grupy chlorowe zostały następnie poddane redukcji w celu uzyskania pochodnych aktywnych w reakcji hydrosililowania. Na tym ostatnim etapie również zoptymalizowano warunki syntezy poprzez odpowiedni dobór czynnika redukującego [glinowodorku litu lub bis(2-metoksyetoksy)glinowodorku sodu]. Dokonano również próby syntezy hybrydowych cząsteczek dendrytycznych w reakcji „one pot”, bez wyodrębniania produktu hydrosililowania przed etapem redukcji. W ramach przeprowadzonych badań uzyskano z dobrą lub

bardzo dobrą wydajnością 7 układów różniących się generacją, strukturą rdzenia i rodzajem podstawników. Opracowano również procedury wyodrębniania czystych produktów, co nie jest proste, szczególnie w przypadku cząsteczek dendrytycznych dalszych generacji.

Dokonano pełnej charakterystyki spektroskopowej uzyskanych produktów. Na przykładzie pochodnej nazwanej G1-4D-8H zaproponowano dalsze ich wykorzystanie do uzyskania nowych, jeszcze bardziej rozbudowanych układów, na drodze reakcji hydrosililowania eteru alilowo-glicydylowego w obecności katalizatora Karstedt'a. Uzyskany dendrymeryczny produkt (G1-4D-8epoxy) może mieć szersze zastosowanie w obszarze chemii i inżynierii materiałów, w tym ulegać dalszym przekształceniom z wykorzystaniem grup epoksydowych umieszczonych na końcach ramion.

P3: Synteza i charakterystyka ferrocenowych dendrymerów silseskwioksanowych

W publikacji opisano syntezę i właściwości dendrymerów posiadających silseskwioksanowy rdzeń i karbosilanowe ramiona zakończone grupami ferrocenowymi. Celem tego przedsięwzięcia było uzyskanie materiałów o potencjalnych właściwościach elektrochemicznych, które można byłoby użyć jako katalizatory lub modyfikatory elektrod. Stosując tetrasilanol DDSQ-4OH jako prekursor rdzeni generacji G0 (G0-DDSQ-4OSiVi oraz G0-DDSQ-4OSiH) otrzymano z dobrą wydajnością dendrymery typu double-decker, pierwszej i drugiej generacji, różniące się ilością grup ferrocenowych (odpowiednio, 8 lub 16 w G1-DDSQ-Fc8 i G2-DDSQ-Fc16). Oprócz dokonania pełnej charakterystyki strukturalnej, wykazano także ich wysoką stabilność termiczną, dobrą rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych, jak również zbadano ich właściwości elektrochemiczne (w ramach stażu Doktorantki w grupie prof. Pilar García Armada). Za pomocą woltamperometrii cyklicznej metodami potencjostatyczną i potencjodynamiczną dokonano oceny ich właściwości utleniająco-redukujących. Stwierdzono, że elektroaktywność uzyskanych materiałów jest zależna od ilości grup ferrocenowych oraz sposobu przeprowadzenia procesu elektrolizy. Dendrymery G1-DDSQ-Fc8 oraz G2-DDSQ-Fc16 użyto do wytworzenia powłok na elektrodach platynowych. Właściwości tak zmodyfikowanych elektrod zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Morfologię powierzchni elektrod zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

P4: Synteza i charakterystyka polioliowych dendrymerów silseskwioksanowych

W ostatniej części dysertacji przedstawiono opis badań dotyczących syntezy i właściwości dendrymerów zawierających ramiona zakończone grupami hydroksylowymi. W ramach tego zadania opracowano metodykę otrzymywania dendrymerów generacji G1 z grupami hydroksylowymi na drodze hydrosililowania takich olefin jak 7-okten-1,2-diol, 2-(allyloksymetylo)-2-etylo-1,3-propanediol i 3-allyloksy-1,2-propanediol, oraz procedury efektywnego oczyszczania uzyskanych produktów. Uzyskane makrocząsteczki zostały użyte do otrzymania dendrymerów z wbudowanym ugrupowaniem dimetylosiloksylowym. Dokonano szeregu prób, znajdując najbardziej efektywną metodę reakcji O-sililowania w badanym układzie prowadzącą do uzyskania z dobrą wydajnością nowych układów dendrymerycznych. Była to reakcja sililowania grup hydroksylowych za pomocą 1,1,3,3-tetrametylodisilazanu w obecności katalitycznych ilości trifluorometanosulfonianu bizmutu(III) [Bi(OTf)₃]. Produkty te zostały użyte do syntezy makrocząsteczek kolejnej generacji na drodze hydrosililowania odpowiednich olefin posiadających w swej strukturze grupy hydroksylowe. Dokonano zarówno analizy reaktywności ugrupowania Si-H w makrocząsteczkach generacji G1.5 w trakcie addycji do olefin, jak również stabilności hydrolitycznej G1.5-4D-b-8SiH w czasie. Dendrymery uzyskane na każdym z etapów syntezy zostały dokładnie oczyszczone i z dużą wnikliwością scharakteryzowane spektroskopowo. Należy podkreślić, że oczyszczanie polioli jest wyjątkowo trudne ze względu na złożoną budowę i wynikające z niej właściwości fizykochemiczne. Otrzymano z dobrą

wydajnością łącznie 21 hybrydowych makrocząsteczek dendrytycznych, z których 18 nie było wcześniej znanych w literaturze przedmiotu.

W podsumowaniu tej części recenzji rozprawy stwierdzam, że przeprowadzone przez Doktorantkę badania pozwoliły na opracowanie metodologii syntez hybrydowych makrocząsteczek o strukturze dendrytycznej (generacje G0, G1 i G2), posiadających silseskwioksanowe rdzenie typu T₈ a także DDSQ. Sumarycznie, w publikacjach P1 – P4 opisano syntezę 39 układów dendrytycznych, z czego 36 nie było wcześniej opisanych w literaturze. Produkty te charakteryzowały się obecnością takich grup funkcyjnych związanych bezpośrednio lub pośrednio z atomami krzemu jak podstawniki winylowe, wodorowe, chlorowe, chlorometylowe, hydroksylowe, epoksydowe oraz ferrocenowe. W celu ich uzyskania zastosowano szereg metod syntetycznych, w tym hydrosilowania, redukcji, O-sililowania czy kondensacji, dokonując optymalizacji warunków reakcji w celu uzyskania jak największej wydajności i selektywności procesu. Należy podkreślić, że bardzo często Doktorantka musiała dobrać indywidualnie warunki syntezy czy też oczyszczania produktów, co z pewnością wymagało zarówno umiejętności i cierpliwości jak również dużego entuzjazmu w pracy badawczej. Zaprojektowane układy były szczegółowo analizowane na każdym etapie pod względem struktury i właściwości fizykochemicznych. Układy dendrytyczne uzyskane przez panią mgr Aleksandrę Mrzygłód stanowią bibliotekę nowych związków hybrydowych łączących cechy silseskwioksanów i dendrymerów. Ze względu na ich stabilność jak również obecność reaktywnych grup funkcyjnych mogą one być dalej rozbudowywane i badane, w tym pod kątem różnorodnych zastosowań w szeroko pojętej dziedzinie fizykochemii materiałów. Przykładem tego może być zastosowanie przez Doktorantkę pochodnych ferrocenowych do modyfikacji elektrod platynowych.

Część opisowa dysertacji zakończona jest podsumowaniem i wnioskami wskazującymi najważniejsze osiągnięcia pracy badawczej Doktorantki. Przewodnik kończy lista odnośników do cytowanej literatury, na którą składa się 152 pozycji związanych z tematyką przedmiotu rozprawy. W następnej kolejności przedstawiono oświadczenia Autorki dysertacji, Promotora – pani Profesor Beaty Dudziec oraz pozostałych współautorów prac P1-P4 (jak również dodatkowej publikacji - *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10, 888-899 - niewchodzącej w skład monotematycznego cyklu artykułów) na temat ich wkładu w powstanie danej pracy. Na końcu rozprawy doktorskiej zamieszczono kopie czterech publikacji ją stanowiących. Analiza przedstawionych dokumentów pozwala na jednoznacznie pozytywną ocenę wkładu pani mgr Aleksandry Mrzygłód w powstanie poszczególnych publikacji. Należy uznać, że rzeczywisty udział Doktorantki w pracach eksperymentalnych oraz interpretacji uzyskanych wyników był wiodący. Podkreślić należy również współudział Autorki dysertacji w pracach koncepcyjnych, mających na celu utworzenie manuskryptów publikacji i opracowanie ich strony graficznej, jak też jej uczestnictwo w procesie edycji manuskryptów po recenzji.

W tym miejscu muszę wymienić kilka uwag, które nasunęły mi się po lekturze przewodnika. Pragnę jednak podkreślić, że nie mają one zasadniczego znaczenia dla mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej przedstawionej przez panią mgr Aleksandrę Mrzygłód. Autorka wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy naukowej na wysokim poziomie, dokonując właściwego doboru technik analitycznych i wyciągając odpowiednie wnioski.

- Bardzo proszę o wyjaśnienie, dlaczego zastosowanie łagodniejszego środka redukującego (Red-Al®) przyniosło lepszą wydajność reakcji redukcji.
- System oznaczeń poszczególnych struktur nie jest konsekwentny (można domyślać się, że wynika to z nawiązania do zawartości prac P1-P4, jednak utrudnia analizę przedstawionych ścieżek syntetycznych). Brak zdefiniowania jednolitych i jednoznacznych reguł odnoszących się

do oznaczenia struktury rdzenia i zmiany generacji (czy warunkiem koniecznym jest zwiększenie liczby rozgałęzień w danej generacji czy też niezbędne jest wprowadzenie atomów krzemu w nowej warstwie). Różne systemy stosowane są nie tylko odnośnie numeru generacji, ale także ilości grup funkcyjnych (w tym oznaczeń ilości grup izobutyloowych oraz fenyloowych). Na Schemacie 21 przyjęty system oznaczeń generacji jest błędny (G0 gdy $R^3 = H$ a $R^4 = Me$, a G1 gdy $R^3 = R^4 = H$, dla produktów o tej samej liczbie warstw dendrytycznych). Nie jest zrozumiałe przyjęcie oznaczenia G1.5. Biorąc pod uwagę fakt braku zwiększenia ilości rozgałęzień w następstwie reakcji O-sililowania, należałoby przypisać temu produktowi oznaczenie G1 ze zmianą grupy funkcyjnej, podobnie jak dokonano tego w przypadku redukcji (Schemat 17).

- Na stronie 38 można znaleźć stwierdzenie o „...możliwości wprowadzenia do rdzenia silseskwioksanu ugrupowania Si-Cl” w odniesieniu do grup funkcyjnych w zewnętrznej sferze produktu generacji G1, czyli poza rdzeniem silseskwioksanowym.
- Na stronie 46 stwierdzono, że „sygnał od wiązania C-H w pierścieniu cyklopentadienylowym połączonym z atomem Si jest przesunięty w kierunku niskiego pola w porównaniu z odpowiednimi liniami rezonansowymi substratu”. Z zamieszczonego widma 1H NMR wynika, sygnał ten przesuwa się od 4.18 ppm do 3.90 ppm. Zgodnie z konwencją przyjętą w badaniach NMR, oznacza to przesunięcie w tzw. rejon „wysokiego pola”.
- Schemat 15 (ścieżka A) powinien uwzględniać również powstawanie produktu β .
- Opis przebiegu badań fizykochemicznych dendrymerów ferrocenowych (str 48-54) jest zbyt szczegółowy w porównaniu do pozostałej części tekstu komentarza.
- Znalazłam kilka drobnych błędów edycyjnych i nomenklaturowych. Na przykład „dendrymer o generacji” zamiast określenia „dendrymer generacji”, „produkt anty-Markovnikowa” zamiast „produkt niezgodny z regułą Markovnikowa”. Uważam za nieprawidłowe nazwanie schematami rysunków (na przykład przedstawiających widma NMR lub mikrografie SEM). Autorka na początku dysertacji przedstawia bardzo użyteczny wykaz skrótów, mimo to niektóre z nich wielokrotnie definiuje powtórnie w tekście [np. LAH w odniesieniu do $LiAlH_4$ (str. 41)]. Ponadto, wykaz skrótów zawiera wzory chemiczne, które nie powinny się tam znaleźć.

Pomimo powyższych uwag trzeba podkreślić znaczny wkład pracy Autorki włożony w staranne przygotowanie Przewodnika od strony wizualnej.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pani mgr Aleksandry Anny Mrzygłód zawiera oryginalne i spójne wyniki naukowe uzyskane w ramach dobrze przemyślanego projektu badawczego. Prace przeprowadzone przez Doktorantkę, które miały charakter poznawczy zarówno od strony syntetycznej, analitycznej i aplikacyjnej, stanowią cenny wkład w badania nad nowymi materiałami hybrydowymi. Uzyskane wyniki wnoszą znaczący element nowości w obszarze chemii materiałów, zarówno w zakresie poliedrycznych silseskwioksanów jak i makrocząsteczek o budowie dendrytycznej. Przedyskutowano wpływ różnych aspektów strukturalnych tych molekuł na przebieg syntez oraz właściwości uzyskanych produktów. Zaprezentowano również informacje dotyczące optymalizacji metod ich izolacji, co jest niezwykle cenne i inspirujące. Należy podkreślić, że opisane w Przewodniku makrocząsteczki dendrytyczne charakteryzują się ściśle zdefiniowaną budową molekularną, a obecność reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia ich dalszą różnorodną funkcjonalizację.

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska pani mgr Aleksandry Anny Mrzygłód, zatytułowana „*Układy dendrytyczne na bazie funkcjonalizowanych silseskwioksanów – synteza i charakterystyka*” spełnia

wszystkie wymogi 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 wnoszą do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemicznej Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pani mgr Aleksandry Anny Mrzygłód 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 Aleksandry Anny Mrzygłód. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam nowatorskim i potencjalnie aplikacyjnym charakterem pracy. Tematyka badawcza jest związana z ciągle jeszcze mało poznaną grupą hybrydowych materiałów makrocząsteczkowych o strukturach dendrytycznych.

Pani mgr Aleksandra Mrzygłód wykonała olbrzymią pracę syntetyczną i uzyskała obszerną bibliotekę nowych pochodnych silseskwioxanowych o rozgałęzionej budowie, posiadających różnorodne grupy funkcyjne w warstwie wierzchniej. Pozwala to na ich modyfikację w celu jak najlepszego wykorzystania w dalszych pracach syntetycznych jak też dostosowanie do wymagań zaawansowanych zastosowań w dziedzinie inżynierii materiałowej. Doktorantka, dążąc do jak najlepszego i najpełniejszego wykonania postawionych zadań badawczych podjęła się optymalizacji wieloetapowych protokołów syntetycznych, w tym porównania alternatywnych podejść i określenia selektywności i efektywności przeprowadzanych reakcji. Trzeba też podkreślić efektywność wyodrębnienia makrocząsteczek, z których niemalże wszystkie wymagały oddzielnego traktowania. Autorce recenzowanej rozprawy znakomicie się to udało. Doktorantka wykonała także bardzo dokładną i wszechstronną analizę strukturalną i fizykochemiczną uzyskanych materiałów.

Pani mgr Aleksandra Mrzygłód jest współautorką 5 publikacji (w 4 z nich jest pierwszym autorem) w renomowanych czasopismach takich wydawnictw jak Royal Society of Chemistry (RSC) i American Chemical Society (ACS), o wysokich współczynnikach oddziaływania. Pani mgr Mrzygłód ma także znaczące doświadczenie w pracy badawczej w ramach projektów naukowych - brała udział w projektach badawczych zarówno jako kierownik (kierowała grantem doktoranckim finansowanym przez NCBiR w ramach projektu Uniwersytet Jutra I nr POWR.03.05.00-00-Z303/17 i mini-grantem doktoranckim w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, nr wniosku 017/02/SNŚ/0001), jak również uczestniczyła jako wykonawca w realizacji projektów (NCN Opus 12 grant nr 2016/23/B/ST5/00201 i NCN Opus 21 grant nr 2021/41/B/ST5/02028).

Warte podkreślenia jest również odbycie przez Doktorantkę dwóch międzynarodowych staży naukowych (5-miesięczny staż w grupie badawczej Prof. Jesus Pérez-Torrente – Universidad de Zaragoza oraz 2-tygodniowy staż naukowy w grupie badawczej prof. Maria Pilar García Armada – Universidad Politécnica de Madrid). Cenne doświadczenia zdobyte w trakcie staży zagranicznych z pewnością wpłynęły na ukształtowanie jej zainteresowań badawczych, co będzie mogło procentować w przyszłości. Ponadto pani mgr Aleksandra Mrzygłód była trzykrotnie laureatką Stypendium Rektora UAM dla najlepszych studentów, otrzymała również stypendium w ramach projektu *Opus 12* grant nr 2016/23/B/ST5/00201. Podkreślić trzeba ponadto uzyskanie dofinansowania wyjazdów na 5 konferencji naukowych oraz wspomniany staż naukowy w Madrycie w ramach projektu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza i Uniwersytet Jutra II*.

Aktywny udział pani mgr Mrzygłód w konferencjach naukowych jest bardzo znaczący. Doktorantka czynnie uczestniczyła w krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych, prezentując wyniki swych badań osobiście (9 komunikatów i 5 posterów) lub będąc współautorem (5 komunikatów i 1 poster). Popularyzowała również badania naukowe w ramach wystąpień na Ogólnopolskich Sympozjach Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz zjazdach Ogólnopolskiej Szkoły Chemii (6 prezentacji ustnych i poster). W latach 2014-2019 była członkiem Naukowego Koła Chemików UAM i Stowarzyszenia ESN UAM Poznań. Brała



czynny udział w organizacji Ogólnopolskich Sympozjów NKCh UAM, zjazdu Ogólnopolskiej Szkoły Chemii oraz pokazach chemicznych i warsztatach mających na celu popularyzację chemii.

Całościowo ujmując, jest to bardzo dobry dorobek na tym etapie kariery naukowej. Świadczy o entuzjazmie i zaangażowaniu Doktorantki oraz umiejętności pracy zespołowej. Podejście to jest ogromnie ważne wobec współczesnych wyzwań pracy naukowo-badawczej.

Z poważaniem,

Anna Kowalska