



Wrocław, 19. 04. 2024r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Anny Mrzygłód pt. „Układy dendryczne na bazie funkcjonalizowanych silseskwioxanów – synteza i charakterystyka”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest w formie monotematycznego cyklu czterech artykułów z komentarzem zawierającym: wstęp, cel pracy, omówienie wyników badań, podsumowanie, wnioski i literaturę. Dołączono również ankietę dorobku naukowego, kopie publikacji, oświadczenia współautorów opublikowanych artykułów co w pełni spełnia zakres wymaganej dokumentacji dla rozpraw doktorskich.

Publikacje zawarte w prezentowanym cyklu zastały opublikowane w latach 2022-2023, w czasopismach z listy JCR: dwie w *Inorg. Chem.* (IF₂₀₂₃ = 4,60), oraz po jednej w *Dalton Trans.* (IF₂₀₂₂ = 4,00) i *Inorg. Chem. Front.* (IF₂₀₂₃ = 7,00). Sumaryczny IF podany w roku wydania publikacji wchodzących w skład rozprawy wg. bazy JCR wynosi 20,20, stanowi to średnią 5,05 na pracę. Jest to doskonały wynik nie tylko w kontekście wskaźników bibliometrycznych ale krótkiego czasu w jakim otrzymano i opublikowano wyniki badań.

Prace są wielo-autorskie, zawierają od 3 do 6 autorów, w każdej Doktorantka jest pierwszym autorem, w ostatniej również autorem korespondencyjnym. Z oświadczeń współautorów i Doktorantki wynika, że wykonała większość badań eksperymentalnych, uczestniczyła w pracach związanych z edycją i korektą manuskryptów. Promotorka prof. UAM dr hab. Beata Dudziec koordynowała wszystkie prace: opracowała koncepcję badań, strategię syntez i optymalizację warunków reakcji, weryfikowała interpretację i analizę wyników badań, tworzyła finalne wersje manuskryptów, prowadziła korespondencję z edytorami i recenzentami. Pozostali współautorzy uczestniczyli w syntezach, izolacji i charakterystyce niektórych związków, w tym otrzymaniu kryształów do badań rentgenostrukturalnych, analizie i interpretacji adekwatnych do syntez wyników badań. Opis udziału współautorów w proces otrzymania wyników i prac wynikających z przygotowania manuskryptów do publikacji jest bardzo szczegółowy, jednak

nie mam żadnych wątpliwości, że udział w tym procesie Doktorantki jest dominujący i w odpowiednim wymiarze dla prac doktorskich.

W dorobku naukowym Doktorantka wymienia jedną pracę nie związaną z doktoratem opublikowaną w 2023 roku, również w prestiżowym czasopiśmie *Inorg. Chem. Front.*, w której uczestniczyła w syntezie i charakterystyce niektórych związków, polimerów, optymalizacji warunków reakcji, interpretacji wyników badań. Wyniki badań związane z doktoratem prezentowała w formie komunikatów na 6 konferencjach krajowych oraz w formie prezentacji ustnych i posterów na konferencjach międzynarodowych (4 postery, 3 prezentacje).

Była wykonawcą w projektach badawczych promotorki doktoratu: OPUS 12 (grant pt. „*Nowe perspektywy dla tetrafunkcyjnych silseskwioxanów typu double-decker jako molekularnych rusztowań dla reaktywnych grup organicznych*”) i OPUS 21 (grant pt. „*Zaawansowane materiały koordynacyjne projektowane w oparciu o funkcjonalne silseskwioxany*”).

Należy podkreślić aktywność Doktorantki w pozyskiwaniu funduszy na badania i ich promocję w ramach konferencji naukowych. Uzyskała dofinansowanie na 5 konferencji międzynarodowych w ramach projektu IDUB. Ponadto była kierownikiem grantu doktoranckiego w ramach projektu *Uniwersytet Jutra I* finansowanego przez NCN oraz MiniGrantu doktoranckiego pt. „*Poliolowe układy dendryczne na bazie rdzeni silseskwioxanowych*” finansowanego w ramach projektu IDUB. Odbyła dwa krótkoterminowe staże naukowe: 5 miesięczny staż w grupie badawczej prof. J. Perez-Torrente (Universidad de Zaragoza, Instituto de Sintesis Quimica y Catalisis Homogenea) w ramach projektu Erasmus+ oraz 2 tygodniowy w grupie prof. M Pilar Garcia Armada (Universidad Politecnica de Madrid, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales) w ramach stypendium z projektu IDUB.

Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską zawiera klasyczne elementy skróconej monografii, wstęp przedstawiający aktualny stan badań i najnowsze trendy w tematyce doktoratu zakończony sformułowaniem problemów badawczych, których rozwiązanie opisano w prezentacji wyników.

Wstęp przedstawia minimalistyczny, świetnie zredagowany przegląd kluczowych danych literaturowych bezpośrednio dotyczących tematyki rozprawy. Zawiera opis struktur silseskwioxanów skoncentrowany głównie na układach klatkowych typu double-decker (DDSQ), czyli difunkcyjne zamknięte klatki D_2T_8 oraz te najbardziej ostatnio interesujące tetrafunkcyjne otwarte M_4T_8 . W sposób skondensowany ale niezwykle przejrzysty przedstawiono metody syntezy i schematy modyfikacji klatek DDSQ w oparciu o reakcje stechiometryczne i katalityczne. Elastyczność w funkcjonalizowaniu

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

układów hybrydowych na bazie klatek DDSQ stwarza ogromne pole możliwych aplikacji, które Doktorantka ocenia pod kątem ich praktycznych zastosowań. W porównaniu do klasycznych od dawna eksplorowanych klatek T_8 -POSS, potencjał aplikacyjny hybryd DDSQ jest znacznie skromniejszy ale zaskakujący w nietypowe rozwiązania, przykładem są makromolekularne materiały polimerowe z modułem silseskwioksanowym. Właśnie jednym z ogniw łączącym klatki DDSQ z chemią makromolekularną są hybrydowe dendrymery będące tematem doktoratu. Doktorantka zręcznie przechodzi od budowy i syntez dendrymerów po prezentację możliwości wbudowania silseskwioksanów w struktury dendryczne. Ten krótki przegląd kończy trafna konkluzja wskazująca aktualne problemy badawcze i motywację naukową do realizacji tematu doktoratu.

Plan badań był niezwykle ambitny, zawierał opracowanie strategii syntezy hybrydowych dendrymerów z wykorzystaniem rdzenia na bazie klatek DDSQ oraz realizacji kolejnych trudnych syntetycznych wyzwań dotyczących metodyki rozbudowy ramion o określonej liczbie rozgałęzień i zakodowanych grupach peryferyjnych. Należy również podkreślić niezmiernie trudne dla układów dendrycznych opracowanie efektywnych i selektywnych technik izolacji produktów.

Testowano szereg klasycznych reakcji do rozbudowy dendronów zakotwiczonych na rdzeniach klatek zamkniętych mono- T_8 SQ, dwufunkcyjnych, D_2T_8 i otwartych czterofunkcyjnych M_4T_8 . Zastosowanie silseskwioksanów typu T_8 jako rdzeni sprzężonych z dendronem jest już znane, natomiast zdecydowanie nowatorskie było wprowadzenie klatek DDSQ jako rdzeni dendrymerów. Pierwszy etap to synteza winylopodstawionych silseskwioksanów dendrytycznych z wykorzystaniem reakcji kondensacji, w tym przypadku najbardziej problematyczna była izolacja produktu z tetrapodstawioną klatką otwartą DDSQ- $t(O\text{SiVi}_3)$ z mieszaniny produktów ubocznych, czyli Ph_8T_8 oraz klatki zamkniętej z jednej strony semi-DDSQ- $d(O\text{SiVi}_3)$. Wyznaczenie struktur krystalicznych dla tych związków jest znaczącym osiągnięciem i jednym jak dotąd opisanym przykładem w literaturze. Należy podkreślić fakt, że metody opracowania syntez i izolacji tego typu związków zwykle nie są uniwersalne i wymagają indywidualnych rozwiązań. Otrzymane aktywne rdzenie G_0 z winylowymi grupami poddawano dalszej rozbudowie ramion do generacji $G_{1,5}$ w procesach hydrosililowania. Kluczowe osiągnięcie tego etapu to opracowanie prostej, efektywnej i selektywnej strategii syntezy chlorometyleno podstawionych silseskwioksanowych dendrymerów $G_{1,5}$ z rdzeniem DDSQ zdolnych do dalszej modyfikacji.

Eksplorując strategię syntezy opartą na kombinacji sekwencji reakcji hydrosililowania i redukcji otrzymano dendrymery z ramionami karbosilanowymi zawierające rdzenie mono- T_8 , okta- T_8 SQ oraz di- i tetra-

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

podstawione DDSQ. Reaktywne grupy peryferyjne Si-H otrzymanych dendrymerów G1 umożliwiły dalszą rozbudowę ramion do generacji G2 lub zmianę grupy peryferyjnej w dendrymerze G1. Należy podkreślić, że obie strategie wymagały żmudnej procedury optymalizacji warunków reakcji i izolacji produktów. Ten problem zwykle uniemożliwia opracowanie uniwersalnej metody syntezy co bywa frustrujące, jednak może otworzyć drogę niestandardowych rozwiązań co jest niejednokrotnie widoczne w tej pracy. Doktorantka zrezygnowała z dwuetapowej syntezy i sekwencyjnego izolowania kolejnych produktów, zastosowała natomiast ryzykowną procedurę one-pot, która niespodziewanie okazała się racjonalnym i efektywnym rozwiązaniem. Zastosowanie tej metodyki skutkowało otrzymaniem 7 układów dendrymerów (G0, G1, G2) z różnymi rdzeniami klatek POSS i DDSQ, dla dwóch związków wyznaczono struktury krystaliczne.

Opracowanie efektywnych i regioselektywnych metod rozbudowy ramion dendrymerów w oparciu o reakcje hydrosilowania były bazą do dalszej funkcjonalizacji, wykorzystania reaktywnych grup Si-H do syntezy metaladendrymerów z segmentami ferrocenowymi. Taki zabieg wskazywał na możliwość zaimplementowania nowych funkcji dendrymerów rozwijających ich potencjał aplikacyjny. Doktorantka otrzymała elektrody zmodyfikowane za pomocą silseskwioxanowych dendrymerów z peryferyjnymi grupami ferrocenowymi. Najlepsze wyniki uzyskała dla polimeru utworzonego z dendrymeru o generacji G2 z rdzeniem DDSQ z 16 grupami ferrocenowymi. Zarówno woltamperometria cykliczna, spektroskopia impedancyjna potwierdziły tworzenie wielowarstwowych polimerów na elektrodach platynowych.

Wprowadzenie peryferyjnych grup hydroksylowych to kolejny sukces w modyfikowaniu ramion. Na tym etapie Doktorantka z dużą swobodą buduje polioliowe dendrymery z rdzeniami SQ stosując reakcje hydrosilowania dla układów G1 oraz sililowanie grup hydroksylowych dendronów do formowania układów G1,5. Weryfikowanie szeregu reakcji blokowania grup hydroksylowych, doprowadziło do opracowania procedury sekwencyjnych reakcji hydrosilowania, O-sililowania i kolejnego hydrosilowania otrzymując łącznie 21 układów G1 oraz G2 w tym 18 nowych związków.

Opis wyników badań umieszczony w komentarzu do cyklu publikacji jest klarowny i bardzo dobrze zredagowany, praktycznie pozbawiony niezręcznych sformułowań i błędów edycyjnych. Dyskusja wyników jest zwięzła i klarowna, zawiera trafnie skomponowane komentarze, dobór metod badawczych jest adekwatny do założonych celów. Przedstawione dane wskazują na wyjątkowe zaangażowanie i trud włożony w prace eksperymentalne wymagające wszechstronnej optymalizacji procesów katalitycznych, prowadzenia zawansowanych i pracochłonnych syntez

WYDZIAŁ CHEMII

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

dendrymerów i ich żmudnej izolacji, które są szczególnie uciążliwe i niejednokrotnie frustrujące z uwagi na czasochłonność i złożoność procedur. Ostatni rozdział, podsumowanie i wnioski obrazuje pełną realizację planu badań i osiągnięcie zamierzonych celów.

Prezentacja wyników badań w komentarzu oraz kompletne dane przedstawione w publikacjach nie dają podstaw do szczegółowych pytań. Natomiast interesujące są dla mnie następujące kwestie: (1) układy dendryczne z ferrocenowymi segmentami wykazywały interesujące właściwości termiczne, jakie w związku z tym można zaproponować dodatkowe badania w tym kontekście oraz potencjalne zastosowania, (2) jakie jest zdaniem Doktorantki najważniejsze osiągnięcie pracy doktorskiej, (3) jakie można zaproponować dalsze plany badawcze w kierunku syntezy hybrydowych dendrymerów (rozbudowy ramion, modyfikacji rdzeni) na bazie zdobytych doświadczeń w tej tematyce podczas realizacji doktoratu.

Realizując temat doktoratu otrzymano nowe dendrymery z rdzeniami SQ, w tym niezwykle interesujące zawierające zamknięte i otwarte układy klatek DDSQ. Biblioteka nowych hybrydowych układów dendrycznych zawiera makromolekuły z szerokim wachlarzem ramion wyposażonych w różne grupy peryferyjne: ClCH_2 -, H-, Cl-, -OH, epoksy i ferrocenowe, które otwierają szerokie możliwości syntetyczne i co się niewątpliwie z tym wiąże kolejne spektakularne zastosowania. Pani mgr Aleksandra A. Mrzygłód w pracy doktorskiej przedstawiła wartościowy materiał w dziedzinie rozwoju nowych układów dendrymerów zawierających rdzenie SQ, efekty badań istotnie poszerzają wiedzę w zakresie projektowania hybrydowych dendrymerów, metod funkcjonalizacji ramion dendrycznych, ponadto mają perspektywiczny potencjał aplikacyjny.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry A. Mrzygłód spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki” oraz w §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669). Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej UAM o dopuszczenie Pani mgr A. Mrzygłód do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Jolanta Ejfler



prof. dr hab. Jolanta EJFLER
Kierownik Zakładu Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: jolanta.ejfler@uwr.edu.pl

Wrocław, 19. 04. 2024r.

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Anny Mrzygłód
pt. „Układy dendryczne na bazie funkcjonalizowanych silseskwioksanów –
synteza i charakterystyka”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Aleksandry Anny Duszczyk spełnia wymogi określone w zarządzeniu nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżnienia rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM.

Praca doktorska została ukończona w ciągu 5 lat od rozpoczęcia studiów doktoranckich. Doktorantka zaprezentowała niezmiernie bogaty, różnorodny i nowatorski materiał, w pełni zrealizowała plan badań, osiągnęła zamierzone cele, otrzymane wyniki badań znacząco poszerzają wiedzę w zakresie projektowania oraz funkcjonalizacji hybrydowych dendrymerów z rdzeniami silseskwioksanowymi.

Wyniki pracy zostały opublikowane w cenionych czasopismach z obszaru chemii koordynacyjnej, dwie w *Inorg. Chem.* ($IF_{2023} = 4,60$), oraz po jednej w *Dalton Trans.* ($IF_{2022} = 4,00$) i *Inorg. Chem. Front.* ($IF_{2023} = 7,00$). Sumaryczny IF podany w roku wydania publikacji wchodzących w skład rozprawy wg. bazy JCR wynosi 20,20, stanowi to średnią 5,05 na pracę. Jest to bardzo dobry wynik dla wymagań stawianych pracom doktorskim. Prace są wielo-autorskie, zawierają od 3 do 6 autorów, w każdej Doktorantka jest pierwszym autorem, w ostatniej również autorem korespondencyjnym

Praca przedstawia bardzo wartościowy materiał dotyczący syntezy i rozbudowy dentronów zakotwiczonych na rdzeniach w postaci klatek zamkniętych mono-, i okta- T_8 , dwufunkcyjnych D_2T_8 oraz otwartych czterofunkcyjnych M_4T_8 . Otrzymała szereg unikalnych hybrydowych dendrymerów oraz opracowała metodykę rozwijania dendronów i wprowadzania nowych grup peryferyjnych bez zmiany generacji. Otrzymana biblioteka nowych hybrydowych układów dendrycznych zawiera makromolekuły z szerokim wachlarzem ramion wyposażonych w różne grupy peryferyjne: $ClCH_2-$, H-, Cl-, -OH, epoksy i ferrocenowe, które otwierają szerokie możliwości syntetyczne i aplikacyjne.

Z pełnym przekonaniem rekomenduję przedstawioną do recenzji rozprawę mgr Aleksandry A. Mrzygłód do wyróżnienia.

Jolanta Ejfler

