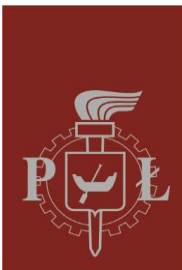




**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Miroslavy Čonková
pt. „Supramolecular interactions as an effective tool for fabrication of stimuli-responsive architectures and sensors” przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych**

Chemia supramolekularna stanowi wciąż dynamicznie rozwijająca się dziedzinę nauki, która dowodzi niezwykłej użyteczności labilnych oddziaływań niekowalencyjnych w projektowaniu i syntezie układów supramolekularnych o dużym potencjale aplikacyjnym. Termin "supramolekularny" został spopularyzowany przez laureata Nagrody Nobla prof. Jean-Marie Lehna w latach 80. XX wieku i od tego czasu ten obszar chemii niezmiennie wzbudza ogromne zainteresowanie ze strony środowiska naukowego. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Miroslavy Čonková pt. „Supramolecular interactions as an effective tool for fabrication of stimuli-responsive architectures and sensors”, zrealizowana na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (Wydział Chemii oraz Centrum Zaawansowanych Technologii) pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Artura Stefankiewicza, wpisuje się w tę ważną i dynamicznie rozwijającą się gałąź nauki. Praca stanowi twórcze rozwinięcie badań naukowych, które z licznymi sukcesami realizowane są w zespole Promotora. Skupia się na opracowaniu, syntezie i określeniu właściwości nowych układów supramolekularnych, których zachowanie chemiczne i selektywność działania są uwarunkowane za pomocą specyficznych oddziaływań niekowalencyjnych. Zdefiniowane w pracy zadania posiadają wyraźnie zaznaczony charakter poznawczy, a podjęcie przez Doktorantkę badań w tym obszarze jest w pełni uzasadnione naukowo.

Podstawę otrzymanej do recenzji pracy doktorskiej stanowi monotematyczny cykl publikacji wraz z komentarzem Autorki, składający się z dwóch oryginalnych artykułów opublikowanych w latach 2021-2022 w bardzo dobrych czasopismach chemicznych (*Journal of Materials Chemistry C* i *Chemical Communications*) o wysokim sumarycznym współczynniku oddziaływania IF ($IF_{2022} = 13,458$). W obu tych pracach Doktorantka jest pierwszą Autorką. Komentarz do rozprawy liczy 60 strony i został napisany bardzo poprawnym językiem angielskim. Przeczytałem go z dużym zainteresowaniem. W tekście pojawiają się nieliczne powtórzenia oraz określenia potoczne lub żargonowe. Szata graficzna rozprawy została przygotowana w sposób bardzo staranny. Omawiane zagadnienia precyzyjnie ilustrują odpowiednie schematy i rysunki. Praca składa się



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

z dziewięciu rozdziałów, wśród których do najważniejszych należą: wprowadzenie do tematyki badawczej (21 stron), dwa rozdziały poświęcone omówieniu wyników przeprowadzonych badań (18 stron) oraz założenia i cel pracy (1 strona). Całość uzupełnia streszczenie (1 strona), podsumowanie (1 strona) oraz literatura cytowana (obejmująca 7 stron zawierających 99 odnośników związanych z tematyką dysertacji - ta część rozprawy została przygotowana z dużą starannością, jednakże w kilku przypadkach nie udało się uniknąć drobnych błędów edytorskich). Kolejne dwa rozdziały zawierają oryginalne publikacje będące podstawą rozprawy (wraz z ich obszernymi częściami eksperymentalnymi) oraz oświadczenia współautorów. Ich analiza wskazuje jednoznacznie na znaczący wkład Doktorantki w powstanie prac będących podstawą postępowania w sprawie nadania stopnia doktora. W przedstawionym opracowaniu brakuje w mojej ocenie jedynie indeksu skrótów, który ułatwiłby mniej zorientowanemu czytelnikowi odnalezienie się w wykorzystywanych w pracy skrótach, z których Autorka chętnie korzysta. Opisane w pracy badania zostały zrealizowane w ramach dwóch projektów badawczych, których kierownikiem był Promotor rozprawy (projekt „Synthesis, physicochemical properties and application of dynamic metal-organic frameworks” finansowany w ramach programu Lider NCBiR oraz „Self-associating porous capsules as multifunctional nanomaterials” finansowany w ramach programu Sonata Bis NCN). Kandydatka w trakcie realizacji badań w szkole doktorskiej kierowała jednym wewnętrznym mini-grantem badawczym UAM oraz była beneficjentką programu POWR „Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii”. Dorobek naukowy Doktorantki uzupełnia jedna publikacja w *Journal of Molecular Liquids*, a rezultaty pracy doktorskiej zostały zaprezentowane w postaci jednego komunikatu ustnego oraz siedmiu posterowych na konferencjach naukowych o zasięgu krajowym jak i międzynarodowym. Ponadto Kandydatka odbyła dwa dwumiesięczne staże naukowe w renomowanych zagranicznych ośrodkach naukowych (Uniwersytet w Bazylei, Szwajcaria, w grupie prof. Konrada Tiefenbachera oraz Uniwersytet w Strasburgu, Francja, w grupie prof. Paolo Samorì'ego).

Część literaturowa recenzowanej pracy została przygotowana przejrzysto. Omówione w niej zostały wybrane rodzaje oddziaływań, które są powszechnie wykorzystywane w chemii supramolekularnej i mają istotne znaczenie z punktu widzenia badań własnych Doktorantki. Rozdział ten został podzielony na cztery części odnoszące się do następujących zagadnień: 1) wiązań wodorowych i ich wykorzystania do tworzenia struktur supramolekularnych (podrozdziały 1.1.1 i 1.1.2); 2) oddziaływaniom ligand-metal (podrozdział 1.1.3); oraz 3) supramolekularnym sensorom optycznym wykorzystywanym do



Politechnika Łódzka

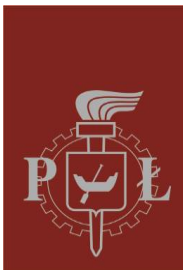
Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

detekcji metali (podrozdział 1.1.4). W mojej ocenie zakres poszczególnych podrozdziałów został dobrze dobrany i pokazuje, że Doktorantka biegle porusza się w zagadnieniach dotyczących tematyki rozprawy. Zaprezentowane przykłady stanowią cenne wprowadzenie do dalszej części pracy.

Kolejny fragment dysertacji, do którego chciałbym się odnieść bardziej szczegółowo dotyczy omówienia wyników badań własnych Doktorantki. W jego wkład wchodzi dwa rozdziały odpowiadające publikacjom stanowiącym podstawę recenzowanej rozprawy. Pierwszy rozdział został poświęcony otrzymywaniu 6,6'-(2-fenylpirymidyno-4,6-diyllo)dipirydyn-2(1H)-onu i jego zachowaniu w obecności jonów metali. Ten fragment pracy został zrealizowany we współpracy z prof. Jackiem Harrowfieldem z Uniwersytetu w Strasburgu i doprowadził do powstania bardzo ciekawej publikacji w *Journal of Materials Chemistry C*. Warto podkreślić, że opisane badania są swego rodzaju kontynuacją wcześniejszych prac zrealizowanych z udziałem Promotora rozprawy w 2011 roku. Autorzy wykazali tam możliwość tworzenia przez ten związek helikalnych struktur supramolekularnych za pośrednictwem wiązań wodorowych. Badania Doktorantki pozwoliły na dalszy rozwój potencjału tej pochodnej pirymidyny poprzez lepsze zrozumienie charakteru obserwowanych oddziaływań oraz pokazanie ciekawych zastosowań tego typu samotworzących się układów o architekturze supramolekularnej. Badania własne Doktorantka rozpoczęła od syntezy 6,6'-(2-fenylpirymidyno-4,6-diyllo)dipirydyn-2(1H)-onu wykorzystując do tego celu procedurę literaturową. Sekwencja reakcji obejmowała przekształcenie 2-bromo-6-metoksypirydyny w pochodną cynoorganiczną, reakcję sprzęgania z jej udziałem oraz deprotekcję eteru metylowego prowadząc do związku docelowego z wysoką wydajnością. W toku dalszych prac Autorka wykazała m. in. istotną zmianę charakteru i właściwości otrzymanego związku w zależności od pH środowiska. Zmiana koloru, powodowaniem przejścia pirydynonu w formę dwuanionową, została wykorzystana do rozwoju sensorów kolorymetrycznych, szczególnie przydatnych w przypadku detekcji jonów Zn^{2+} .

Drugi rozdział zwieńczony publikacją w prestiżowym czasopiśmie *Chemical Communications* opisuje badania dotyczące zaprojektowania układu mogącego zostać wykorzystanym jako sensor chemiczny. Kluczowe znaczenie dla realizacji tego ambitnego celu badawczego miało zaprojektowanie ligandu posiadającego dwie domeny wiążące. Pierwszą odpowiadającą za oddziaływanie z powierzchnią nanocząstek złota i drugą odpowiedzialną za koordynowanie wybranych kationów. Warto zauważyć, że badania opisane w tym rozdziale ponownie zostały zrealizowane we współpracy z badaczami z Uniwersytetu w Strasburgu (prof. Paolo Samori oraz prof. Artur Ciesielski). Podobnie jak



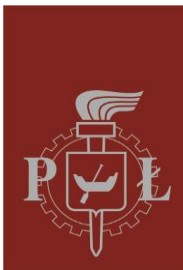
Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

w przypadku pierwszej pracy badania zostały zapoczątkowane syntezą zaprojektowanego ligandu **27**. Zaproponowana ścieżka syntetyczna wykorzystywała kwas α -liponowy jako materiał wyjściowy zawierający domenę umożliwiającą wiązanie z powierzchnią złota. W pierwszym etapie kwas ten został przekształcony w aktywny ester, który w reakcji z hydrazyną dał odpowiedni hydrazyd **25** (niepoprawnie nazwany w pracy jako acylohydrazon). Kondensacja tego związku z aldehydem salicylowym pozwoliła na otrzymanie acylohydrazonu **27**. Związek ten został otrzymany w postaci dwóch diastereoizomerów różniących się konfiguracją wiązania podwójnego węgiel=azot w stosunku 2:1. W kontekście zrealizowanej syntezy zastanawia mnie kwestia selektywności reakcji tworzenia hydrazonu. Czy podjęte zostały próby otrzymania związku **27** w postaci pojedynczych diastereoizomerów o określonej konfiguracji wiązania C=N poprzez optymalizację warunków reakcji tworzenia hydrazonu lub chociażby na drodze rozdziału utworzonych diastereoizomerów. Struktura otrzymanego ligandu powinna bowiem przekładać się na jego właściwości kompleksotwórcze, a co za tym idzie na selektywność i efektywność docelowego sensora. Czy takie starania były podejmowane? Jeżeli nie, dlaczego z nich zrezygnowano? Kolejne kluczowe zadanie syntetyczne dotyczyło przygotowania docelowego sensora. Zadanie to zostało zrealizowane wykorzystując reakcję wymiany ligandu (z użyciem nanocząstek złota udekorowanych oleiloaminą jako substratu). Doktorantka wykazała, że kluczowe znaczenie dla powodzenia tego procesu miały dwa czynniki: 1) względna ilości hydrazonu w odniesieniu do ilości miejsc wiążących dostępnych na powierzchni GNP oraz 2) stężenie mieszaniny reakcyjnej. Dysponując docelowym materiałem (którego struktura została potwierdzona za pomocą stosownych technik analitycznych) Doktorantka potwierdziła możliwość jego wykorzystania jako sensora chemicznego do detekcji metali przejściowych w rozpuszczalnikach organicznych. Za bardzo wartościowe należy uznać wyniki wykazujące szczególną użyteczność otrzymanego układu w detekcji jonów Ni^{2+} . Opracowana metodologia posłużyła do określenia zawartości tych jonów w organicznych odpadach pozostałych po syntezie API PDE472, przygotowanego z wykorzystaniem katalizowanego niklem sprzęgania Kumady. Wynik uzyskany w oparciu o prostą 15-minutową analizę był porównywalny z tym otrzymanym z wykorzystaniem klasycznej techniki ICP-MS.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że obie prace stanowiące podstawę rozprawy wykorzystują spójne i bardzo podobne podejście badawcze obejmujące zarówno część syntetyczną (skupiającą się na przygotowaniu zaprojektowanych układów) jak i analityczną (dotyczącą zarówno potwierdzenia struktury jak i określenia właściwości otrzymanych



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

pochodnych). Takie podejście uważam za niezwykle wartościowe, ponieważ rozwija warsztat i umiejętności młodej Badaczki. W tym kontekście chciałbym podkreślić bardzo szeroki zakres wykorzystywanych przez Kandydatkę technik badawczych i analitycznych. Jest on w mojej ocenie imponujący, a w połączeniu z umiejętnościami nabytymi przez Doktorantkę w trakcie staży zagranicznych pokazuje jednoznacznie, że jest Ona dojrzałą Badaczką o ogromnym potencjale do dalszego rozwoju. Wyrażam przekonanie, że cel pracy został osiągnięty, a przeprowadzone badania prezentują wysoki poziom naukowy i spełniają warunek oryginalności. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny.

W mojej opinii rozprawa doktorska Pani mgr Miroslavy Čonková spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). Dlatego też zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Miroslavy Čonková do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht