



Gdańsk, 07.11.2023 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr Mirosłavy Conkovej**

z tytułuwanej:

„Supramolecular interactions as an effective tool for fabrication of stimuli-responsive architectures and sensors”.

(pol. „Oddziaływania supramolekularne jako skuteczne narzędzie do wytwarzania architektur i czujników reagujących na bodźce.”)

Przedstawiona do oceny i napisana w języku angielskim rozprawa doktorska mgr Mirosłavy Conkovej została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Artura Stefankiewicza w Laboratorium Funkcjonalnych Nanostruktur Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Opracowanie przygotowano w oparciu o dwa oryginalne artykuły współautorstwa doktorantki w czasopismach o obiegu światowym: *J. Mat. Chem. C* [A1] i *Chem. Comm.* [A2]. Prace te zostały już poddane fachowej ocenie, co znacznie ułatwia pisanie recenzji. Dysertacja posiada kilka części i zawiera wszystkie elementy wymagane odpowiednimi przepisami w momencie wszczęcia przewodu. Układ pracy doktorskiej jest typowy i składa się z następujących pozycji: *Scientific Achievements, Abstract, Introduction, Research Objective, Conclusion, References, Reprints of publications* i *Declaration letters of co-authors*.

Oceniana praca doktorska ma charakter interdyscyplinarny, a zawarte w niej wyniki obejmowały projektowanie, syntezę oraz wieloaspektową charakterystykę fizykochemiczną, jak również możliwości zastosowania otrzymanych połączeń. Poszukiwanie funkcjonalnych materiałów supramolekularnych ma ogromne znaczenie w wielu dziedzinach, takich jak kataliza, elektronika, medycyna i energetyka. Funkcjonalne nanostruktury metalosupramolekularne to zaawansowane materiały o strukturze nanometrycznej, które składają się z jonów metali lub ich połączeń kompleksowych z organicznymi ligandami. Materiały te mogą się charakteryzować unikalnymi właściwościami, takimi jak wysoka stabilność, selektywność reakcji chemicznych oraz zdolność do samoorganizacji. Dzięki temu znajdują one szerokie zastosowanie. W katalizie, mogą



działać jako katalizatory homogeniczne lub heterogeniczne, przyspieszając reakcje chemiczne, redukując ilość odpadów i zwiększając efektywność procesów. W elektronice, są używane w produkcji nanodiod, nanotransystorów i innych nanokomponentów stosowanych w zaawansowanych technologiach. W medycynie, są rozpatrywane jako platformy do dostarczania leków w docelowe miejsca organizmu, diagnostyki medycznej oraz obrazowania molekularnego. W energetyce, bada się je pod kątem zastosowania w celu poprawy efektywności konwersji energii, na przykład w ogniwach fotowoltaicznych. Inne, bardzo ciekawe i dość proste w założeniach, jest wykorzystywanie materiałów supramolekularnych do wykrywania jonów metali. Istnieje wiele strategii opartych na oddziaływaniach koordynacyjnych, które umożliwiają selektywne wykrywanie jonów metali w próbkach. Jedną z popularnych metod jest wykorzystanie czujników chemicznych, zwanych chemosensorymi, które posiadają specjalnie zaprojektowane ligandy zdolne do tworzenia kompleksów z określonymi jonami metali. Powszechnie wiadomo, że jon metalu wchodząc w oddziaływanie z ligandem, tworzy połączenie kompleksowe, co prowadzi do zmiany właściwości fizycznych, takich jak kolor, fluorescencja, absorpcja światła czy przewodnictwo elektryczne, co można łatwo zaobserwować i zmierzyć. Inne metody, którymi można zbadać i obserwować zmiany, to spektroskopia rezonansu magnetycznego (NMR) czy spektroskopia UV-Vis. Metody te opierają się na obserwacji charakterystycznych zmian w widmach absorbancji lub rezonansu magnetycznego w obecności jonów metali. Ponadto, nanomateriały oparte na oddziaływaniach koordynacyjnych mogą być wykorzystywane do wykrywania jonów metali poprzez zmianę ich właściwości optycznych lub elektronicznych w obecności tych jonów. Te przykłady pokazują, iż podjęte przez doktorantkę badania wpisują się w aktualne trendy naukowe.

Właściwą lekturę komentarza do dysertacji poprzedzają osiągnięcia naukowe (*Scientific Achievements*) doktorantki. Mgr M. Conkova jest współautorką 3 artykułów, z czego w dwóch z nich jest ona pierwszą autorką. Podane w dorobku naukowym artykuły powstały we współpracy naukowej z badaczami zagranicznymi grupy kierowanej przez jej promotora i ukazały się w wysoko punktowanych czasopismach. Doktorantka posiada w swoich dotychczasowym dorobku naukowym jedno wystąpienie ustane i 7 prezentacji posterowych podczas konferencji. Ponadto, była stypendystką programu POWER, wykonawczynią dwóch projektów LIDER (finansowany przez NCBiR) oraz SONATA-Bis (NCN), których kierownikiem był prof. Artur Stefankiewicz oraz kierowała



minigrantem przyznanym na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza. Całość uzupełniają dwa dwumiesięczne staże każdy w Uniwersytecie w Bazylei (Szwajcaria) i Uniwersytecie w Strasbourgu (Francja) odpowiednio w latach 2019 i 2022 w grupach prof. prof. Konrada Tiefenbachera i Paolo Samori.

Wstęp (Introduction) został napisany na 21 stronicach ma charakter informacyjny, co jest przedmiotem badań. Rozdział ten został poprzedzony nieco ponad jednostronicowym *Streszczeniem (Abstract)*. *Cele badawcze (Research objectives)* pracy są przedstawione w postaci jednego zdania (cytuje): „*The ultimate goal of the research conducted in the scope of this thesis was to prepare systems in which the response is based on specific non-covalent interactions*”, następnie podaje doktorantka pięć szczegółowych zadań w punktach, które zamierza realizować. Pewien niedosyt może budzić brak rozwinięcia celu nadrzędnego. Proszę o komentarz podczas publicznej obrony, dlaczego tego rodzaju badania zostały zaprojektowane.

Dobór metod badawczych, związków do badań i sama weryfikacja uzyskanych wyników w pracach **A1** i **A2** są przekonujące. W pracy **A1** przedstawiono przykład desymetryzacji liganda wynikającej z indukowanej jonami Zn(II) równowagi tautomerii amidowo-iminolowej. W wyniku czego tworzy się kompleks typu ML₂, w którym jedna jednostka laktamowa na każdym ligandzie została przekształcona w jej postać iminolową, umożliwiając wiązanie również z udziałem pirymidyny. Zatrzymanie postaci amidowej w niezwiązany miejscu koordynacji jest istotnym czynnikiem prowadzącym do wiązania wodorowego, które wydaje się kontrolować adsorbowaną postać kompleksu na powierzchni i które ujawnia jego wielofunkcyjność. Na podstawie tych badań wykazano, że proste pochodne 2-pirydonu są dobrze przystosowane do wytwarzania różnych form fluorescencyjnych materiałów adaptacyjnych.

W pracy **A2** pokazano wyniki badań nad ultraczułą metodą kolorymetryczną do wykrywania jonów metali przejściowych (Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) w mieszaninie toluen-acetonitryl przy użyciu funkcjonalizowanych zasadą Schiffa nanocząstek złota (AuNP). W tym przypadku odpowiedź kolorymetryczna polega na kompleksowaniu jonów metali z ligandem (zasada Schiffa), tworząc połączenia typu ML₂ z jonami metali przejściowych w roztworze toluen-acetonitryl, który wyzwała proces agregacji AuNP. Koordynacja jonu metalu następuje w czasie krótszym niż 10 minut, co sprawia, że ten czujnik nadaje się do wykrywania jakościowego. Wyniki czułości były bardzo dobre



dla wszystkich badanych jonów, a odpowiedź kolorymetryczna wynosiła zaledwie 204 ppb dla jonów Ni^{2+} - dwa rzędy wielkości poniżej limitów zalecanych przez UE. Szacunkowa wartość niskich poziomów detekcji dla wszystkich badanych jonów metali mieściła się w zakresie nanomolarnym, a najwyższą czułość obserwowano dla toksycznych i cennych katalitycznie kationów Ni^{2+} .

Praca została napisana dość starannie i w miarę przejrzystości. Czytając pracę miałem wrażenie, iż autorka pisała ją momentami w pośpiechu. Poniżej wymienię najistotniejsze mojego punktu widzenia uwagi:

- Niefortunne tytuły podrozdziałów 2.1, 2.2, 2.3, rozdziału 3 i podrozdziału 3.1. Można by było podać pełne nazwy związków zamiast akronimów, odpowiednio 22 oraz 27.
- Czy związek 13 przedstawiony na schemacie 6 (strona 23) jest pochodną 2-pirydonu? Czy prawidłowe jest określenie „*molecular structure*” w odniesieniu do przedstawionych wzorów strukturalnych na tym schemacie i schematach 8 (str. 26), 9 (str. 28), 10 (str. 29) i 11 (str. 30)?
- Rysunek 4 (str. 25) jest całkowicie nieczytelny w wydrukowanej wersji pracy, którą otrzymałem do recenzji.
- Zakładam, że przedstawione w tabeli 1 (str. 27) stałe tworzenia (K_f) oraz wartości limitu detekcji (LoD) pochodzą z pomiarów eksperymentalnych i są obciążone błędami. Jakie są odchylenia standardowe tych wartości?
- Panel (zakładam, że zmian kolorów) schematu 9 (str. 28) jest nieczytelny.
- Podobnie jak wyżej, podpisy pod i nad strzałkami rysunku 5 (str. 31) niewyraźne.
- Na schemacie 13 (str. 36) przedstawiono 3 konformery związku 22. Który z nich jest dominujący (najbardziej prawdopodobny)?
- Opis tabeli 2, przedstawiający orbitale HOMO i LUMO jest nader skromny (str. 40). Warto byłoby podać poziom obliczeń używany do ich wyznaczenia i pełniejszą ich charakterystykę.
- W komentarzu do pracy brakuje mi rozdziału opisującego użyte metody badawcze. Na przykład jestem ciekawy jakiej metody obliczeniowej użyto do wyznaczenia stałych trwałości uzyskiwanych połączeń kompleksowych?

Przedstawione w dysertacji przez mgr Miroslavę Conkovą badania stanowią oryginalne podejście do rozwiązania problemu naukowego. Zaproponowana tematyka jest aktualna i istotna dla funkcjonowania wielu dziedzin nauki i gałęzi gospodarki. W opracowaniu zacytowano 99 pozycji



Uniwersytet
Gdański



literaturowych. Doktorantka wykorzystuje w swoich badaniach techniki spektroskopowe i syntezy oraz planuje i interpretuje wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Wnioski (*Conclusion*) zapisane na jednej stronie są zbiorem, a właściwie podsumowaniem, najważniejszych wyników i obserwacji z przeprowadzonych eksperymentów. Ostatnie strony rozprawy to druki publikacji będących podstawą dysertacji oraz oświadczenia wszystkich współautorów załączonych prac.

Przedłożona mi do oceny rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem przedstawionego problemu i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Zawarte w recenzji uwagi nie mają wpływu na poziom merytoryczny przeprowadzonych badań, ich sposobu przedstawienia oraz wnioski z nich płynące. W związku z tym, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie mgr Mirosławy Conkowej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.