



Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

dr hab. inż. Marcin Górecki, prof. IChO PAN

Pracownia Spektroskopii Optycznej

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

+48 22 343 22 07

marcin.gorecki@icho.edu.pl

Warszawa, 29 stycznia 2026 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Filipa Perlitiusa pt.
„Wpływ struktury pochodnych kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego udekorowanych
aminokwasami na tworzenie agregatów supramolekularnych”**

Rozprawa doktorska Pana mgr Filipa Perlitiusa pt. „Wpływ struktury pochodnych kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego udekorowanych aminokwasami na tworzenie agregatów supramolekularnych” (tytuł w jęz. angielskim: „*Influence of the structural factors of amino acid-decorated benzene-1,3,5-tricarboxylic acid derivatives on supramolecular aggregate formation*”) została wykonana w Centrum Zaawansowanych Technologii (CZT) Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych – kierowanym przez Promotora pracy – prof. Artura Stefankiewicza. Postępowanie awansowe jest prowadzone przez Wydział Chemii UAM zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*.

Wybór Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych jako miejsca realizacji doktoratu okazał się nadzwyczaj trafny. Nowoczesne zaplecze badawcze oraz wysoka kultura naukowa Laboratorium stworzyły Doktorantowi doskonałą przestrzeń do rozwoju. Przedstawione badania były współfinansowane z grantu „Sonata Bis” Promotora pracy oraz – co należy podkreślić – w latach 2021/2022 również z „Minigrantu Doktoranckiego” przyznanego w ramach konkursu ID–UB organizowanego przez UAM, którego beneficjentem był mgr F. Perlitius. Część wyników prezentowanych w pracy doktorskiej (**Rozdz. II**) została już opublikowana w 2022 roku w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids* (nr 367, str. 120511), w którym Doktorant jest głównym Autorem.

Celem rozprawy było zbadanie wpływu modyfikacji strukturalnych w obrębie pochodnych kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (BTA) sfunkcjonalizowanych aminokwasami na sposób ich samoorganizacji, a tym samym na ich właściwości supramolekularne. To znajduje bezpośrednie odbicie w tytule dysertacji, który jest sformułowany jednoznacznie i dobrze podkreśla jej cel. Prowadzone badania w ramach recenzowanej pracy łączą zaawansowaną

syntezę organiczną z badaniami fizykochemicznymi układów supramolekularnych, które były prowadzone zarówno w roztworze, jak i ciele stałym. W toku szeroko zakrojonych – i co istotne – systematycznych prac eksperymentalnych Doktorant zbadał, w jaki sposób cechy strukturalne serii nowych pochodnych BTA – takie jak rodzaj łańcucha bocznego aminokwasu, lokalizacja grupy estrowej, chiralność czy obecność podstawienia w pozycji α – determinują architekturę powstających agregatów. Rozprawa przeprowadza czytelnika z łatwością przez proces projektowania, syntezy i charakterystyki nowych pochodnych BTA. Dzięki tak sformułowanej metodyce Autor nie tylko zgłębił mechanizmy samoorganizacji zależne od budowy cząsteczki, ale także dokonał wnikliwej analizy relacji między strukturą a właściwościami badanych związków. Szczegółowa analiza tej zależności, jak należało przypuszczać, stała się „kluczem” do zrobienia kilku ważnych uogólnień, w tym np. odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób zjawisko chiralności, a więc efekty stereochemiczne, wpływają na architekturę zaprojektowanych kapsuł molekularnych na bazie BTA. Warto w tym kontekście podkreślić, że podjęta tematyka badawcza jest ważka i znajduje odbicie w światowym dyskursie naukowym.

Takie podejście do badań umożliwiło Doktorantowi wnikliwe spojrzenie na istotę procesów samoorganizacji supramolekularnej zsyntetyzowanych układów. Należy podkreślić, że w ramach rozprawy Autorowi udało się otrzymać i scharakteryzować 21 związków (na bazie BTA) sfunkcjonalizowanych różnymi aminokwasami, z czego 15 opisano po raz pierwszy. W pracy udowodniono na przykładzie modelowych systemów tworzących struktury supramolekularne o symetrii C_3 , że zamiana atomu wodoru na grupę metylową w pozycji α aminokwasu, wywiera drastyczny wpływ na stabilność oraz rozpuszczalność powstających kapsuł. Fakt, że zmiana ta w niektórych przypadkach niemal całkowicie wyklucza możliwość analizy w roztworze, staje się paradoksalnie cenną konkluzją. Otwiera ona bowiem drogę do badań w fazie stałej – a więc projektowania układów o ściśle zaprogramowanej architekturze i pożądanym właściwościach (np. materiałowych).

Rozprawa doktorska Pana mgr Filipa Perlitusa wyróżnia się klarowną kompozycją; każdy rozdział zawiera część wstępną i podsumowującą, ułatwiając tym samym analizę prezentowanego materiału. Praca została przygotowana w formie klasycznej, liczy łącznie 254 strony – z czego materiały uzupełniające (tj. procedury syntezy/pomiarowe, widma i ich opisy) znajdują się na str. 85–239. Praca jest uzupełniona o streszczenia w języku polskim oraz angielskim (str. 15–18), wykaz stosowanych akronimów (str. 13-14) oraz życiorys i dorobek naukowy Kandydata do stopnia doktora. Na str. 248-253 znajdują się zaś oświadczenia Autorów wyżej wspomianej publikacji naukowej Doktoranta [J. Mol. Liq.]. Przyjęta struktura

dysertacji jest w pełni zgodna z obowiązującymi wymogami formalnymi. Praca zawiera czytelne rysunki i tabele (łącznie 299), które są właściwie powiązane z warstwą merytoryczną tekstu. Bibliografia rozprawy obejmuje 114 pozycji literaturowych, z czego 91 zostało przywołanych we „*Wstępie teoretycznym*”, co świadczy o biegłej orientacji Doktoranta w literaturze objętej zakresem realizowanego tematu. Praca wyróżnia się starannym stylem językowym oraz jasnością wykładu.

W **Rozdz. I** pt. „*Wprowadzenie literaturowe*” (str. 19–32) Doktorant zawarł krótkie, lecz treściwe wprowadzenie w tematykę badawczą. W opinii recenzenta tak syntetyczne ujęcie nie stanowi wady; przeciwnie – świadczy raczej o większej koncentracji na aspektach eksperymentalnych pracy, priorytetowych dla zrozumienia podjętego problemu naukowego, jak i umiejętności selekcji materiału źródłowego, oraz swobodnym poruszaniu się w literaturze dotyczącej tematyki rozprawy. Narracja tej części została poprowadzona w sposób dość dynamiczny. Doktorant rozpoczyna od roli aminokwasów jako fundamentalnych elementów strukturalnych w chemii supramolekularnej, kładąc przy tym wyraźny nacisk na różnice między klasycznymi aminokwasami białkowymi a ich α,α -dipodstawionymi analogami. Następnie przechodzi do charakterystyki pochodnych BTA, akcentując ich niemal „genetyczną” skłonność do samoorganizacji w roztworach i fazie stałej. Następnie dokonuje przeglądu literatury dotyczącego systemów BTA sfunkcjonalizowanych aminokwasami. W tym miejscu Autor identyfikuje także lukę w dotychczasowym stanie wiedzy, wskazując na brak wyczerpujących opracowań dotyczących pochodnych z odblokowanymi C-końcami aminokwasów. Doktorant stosuje tu zręczny zabieg zapowiadający swoje autorskie badania z tego nurtu, które stanowią główną oś **Rozdziałów III i IV** „*Części eksperymentalnej*”. W części finalnej mgr F. Perlitius dokonał krótkiej analizy architektury kapsuł supramolekularnych na bazie wiązań wodorowych, tworząc tym samym naturalną podbudowę do prezentacji własnych osiągnięć eksperymentalnych.

Na str. 33–35 (Rozdz. *Luka badawcza, uzasadnienie i cel pracy*) Autor dysertacji sformułował główny cel pracy oraz trzy cele cząstkowe badań, co wyraźnie wskazuje na wielokierunkowy charakter prowadzonych prac. Wynika to ze złożoności projektowania układów na bazie BTA, które jest nietrywialne i wymaga uwzględnienia wielu zmiennych czynników.

W **Rozdziale II** (str. 39–54) „*Części eksperymentalnej*” został przeanalizowany wpływ budowy aminokwasu oraz rozmiaru grupy estrowej na samoasocjację czterech pochodnych BTA z zablokowanymi C-końcami w cieple stałym i w roztworze. Doktorant wykazał, że podstawnik estrowy oddziałuje na sposób agregacji w fazie stałej: estry izopropylowe tworzą

struktury dimeryczne, natomiast mniej sterycznie wymagające estry metylowe sprzyjają powstawaniu agregatów kolumnowych. W tym celu Doktorant uzyskał kryształy spełniające warunki rentgenowskiej analizy strukturalnej; warto dodać, że zw. 1 został otrzymany w postaci dwóch form polimorficznych (forma A i B) reprezentujących polimorfizm konformacyjny. W toku badań Doktorant dostrzegł, że podstawnik przy C- α aminokwasu determinuje zachowanie cząsteczek w roztworze; pochodne L-waliny nie agregują, podczas gdy achiralna glicyna umożliwia tworzenie dimerów. Wyniki badań dobitnie pokazały, że subtelne modyfikacje strukturalne pozwalają precyzyjnie kontrolować organizację supramolekularną BTA w fazie stałej i w roztworach. Uzyskane rezultaty z tej części stanowiły podstawę publikacji w *Journal of Molecular Liquids* – o której wspominałem powyżej.

Rozdział III (str. 55-62) przedstawia syntezę, charakterystykę oraz badania samoasocjacji biblioteki nowych kapsuł oktamerycznych otrzymanych z pochodnych BTA sfunkcjonalizowanych aminokwasami. Doktorant podjął się również próby badania zdolności enkapsulacyjnych wobec fulerenów C₆₀ i C₇₀ z wykorzystaniem spektroskopii ¹³C NMR oraz miareczkowania spektrofotometrycznego (UV-Vis), wykazując możliwość modulowania procesu wiązania cząsteczek gościa poprzez odpowiedni dobór struktury komponentu. W toku prowadzonych badań z tego nurtu mgr Perlitius udał się także na trzymiesięczny staż w Bazylei.

Rozdział IV (str. 63–82) stanowi najszersze studium w pracy i dotyczy syntezy oraz samoasocjacji trzech klas pochodnych BTA badanych w cieple stałym i w roztworze. Kandydat do stopnia doktora wykazał, że chiralność łańcuchów bocznych nie hamuje formowania kapsuł, natomiast zwiększona zawada steryczna w otoczeniu atomu α -CH prowadzi do destabilizacji asocjatów i tym samym wpływa radykalnie na właściwości fizyczne, w tym rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych (lub jej brak). Przyczyny należy dopatrywać się więc we właściwościach konformacyjnych wpływających na samoasocjację kapsuł. Właściwszym terminem do jakościowego opisu ogólnych cech konformerów/struktur wydaje się być przymiotnik „labilny” (tj. labilny konformacyjnie), aniżeli używany w pracy przymiotnik „plastyczny” [plastyczny konformacyjnie].

Dzięki dużej systematyczności i skrupulatności prowadzonych badań, Doktorant uzyskał szereg istotnych obserwacji i korelacji, które – jak można oczekiwać – w niedalekiej przyszłości znajdą odzwierciedlenie w kolejnych publikacjach.

Dobrze udokumentowana część eksperymentalna pracy (Rozdz. „*Materiały uzupełniające*” str. 85-239), poparta użyciem komplementarnych metod spektroskopowych i spektrometrycznych (NMR, ESI-MS, FT-IR, UV-Vis, XRPD, X-Ray), stanowi solidny fundament wyciągniętych uprzednio wniosków i potwierdza wysoki warsztat badawczy

Doktoranta. Warto zaznaczyć, że w pracy wykonano liczne widma FT–IR, obejmujące zarówno ilościowe pomiary w roztworze, jak i badania w fazie stałej z zastosowaniem wymagającej techniki pastylkowania substancji z KBr, umożliwiającej szczegółową analizę oddziaływań wodorowych.

Lektura rozprawy nasunęła mi jednak pytania/komentarze, które przedstawiam poniżej – mogą one stanowić element dyskusji w trakcie publicznej obrony.

- Wiadomo, że spektroskopia dichroizmu kołowego (CD) jest potężnym narzędziem do analizy chiralnych agregatów. Zastanawiam się, z czego wynikała rezygnacja z zastosowania tej spektroskopii w toku prowadzonych badań? Co ewentualnie technika CD mogłaby wnieść do charakterystyki badanych układów supramolekularnych?
- Na str. 95 przedstawiono mapy steryczne dla grupy izopropylowej zw. 1 i dla grupy metylowej zw. 2. Na jakim poziomie teorii zostały zoptymalizowane struktury pochodnych BTA, które następnie posłużyły jako dane wejściowe do stworzenia map?

Na koniec pragnę zwrócić uwagę na sylwetkę mgr. F. Perlitiusa. Potwierdzeniem kompetencji merytorycznych Doktoranta są także liczne stypendia oraz staż naukowy na Uniwersytecie w Bazylei (grupa prof. K. Tiefenbachera), zrealizowany w trakcie doktoratu. Profil naukowy mgr Perlitiusa uzupełnia także aktywny udział w czterech konferencjach z obszaru chemii organicznej i supramolekularnej.

KONKLUZJA

W podsumowaniu recenzji, stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr F. Perlitiusa prezentuje Jego wysoką wiedzę z zakresu syntezy organicznej i analizy spektroskopowej kapsuł supramolekularnych oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia wielopłaszczyznowych badań naukowych. Poziom merytoryczny pracy oraz podejście do postawionego problemu naukowego w pełni wyczerpują wymagania określone w *Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. W związku z powyższym, **zwracam się do Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie Pana mgr Filipa Perlitiusa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**