



Białystok, 04.10.2019 r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Markiewicza
pt. „Samo-asocjacja nowych oligomerów i polimerów supramolekularnych na bazie
sfunkcjonalizowanych aminokwasami platform organicznych”,
przedstawiona w formie cyklu publikacji wraz z opisem.

Praca doktorska Pana mgr. Grzegorza Markiewicza została wykonana w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem dr hab. Artur R. Stefankiewicz, prof. UAM.

Dorobek badawczy Doktoranta w zakresie przedstawionej pracy stanowi cykl trzech spójnych tematycznie publikacji o charakterze eksperymentalnym. Artykuły zostały opublikowane w latach 2017-2019, wszystkie w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i bardzo dobrym współczynniku oddziaływania IF: *Nature Communications* (IF 12.353, MNiSW 200), *Chemical Communications* (IF 6.290, MNiSW 140), *Advanced Science* (IF 15.804, MNiSW: 200). Doktorant jest również współautorem 7, niewchodzących w cykl, publikacji o łącznym IF 22,973, MNiSW 760 pkt. Mgr Markiewicz jest kierownikiem grantu PRELUDIUM oraz był wykonawcą w 4 projektach promotora pracy. Na wyróżnienie zasługuje również mobilność naukowa doktoranta – dwa staże naukowe w Holandii oraz udział w konferencjach o zasięgu ogólnopolskim i międzynarodowym.

Dostarczona do recenzji praca zawiera, 39 stron autoreferatu. Opis obejmuje wstęp, cel pracy wraz z uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej, omówienie treści poszczególnych prac, podsumowanie i spis literatury. Dodatkowo do pracy Doktorant załączył kopie publikacji,



streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów, spis dorobku naukowego zawierającego wykaz publikacji, odbytych staży naukowych, udział w konferencjach, listę stypendiów i nagród, jak i wykaz oraz określenie charakteru udziału w projektach badawczych.

Oświadczenia Doktoranta oraz współautorów opublikowanych prac jednoznacznie wskazują na wiodącą rolę Pana Grzegorza Markiewicza w prowadzonych badaniach. Wynika z nich jednoznacznie, że większość eksperymentów, analiz jest jego autorstwa. Brał on również aktywny udział w pracach związanych z przygotowaniem manuskryptów oraz odpowiedzi na recenzje.

W związku z tym, że wszystkie prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poddane wnikliwej ocenie recenzentów na etapie edytorskim, moja rola jako recenzenta sprowadza się do oceny zgodności celu badań/zagadnień badawczych z osiągniętymi wynikami.

Przedmiotem badań były organiczne monomery - związki aromatyczne (mono lub wielopierścieniowe) zmodyfikowane aminokwasami, ulegające procesom samoasocjacji w różnych rozpuszczalnikach. Podstawą do uzyskania kapsuł oraz polimerów supramolekularnych były oddziaływania bliskiego zasięgu takie jak: wiązania wodorowe, oddziaływania π - π stackingowe oraz oddziaływania van der Waalsa. Autor dobrze uzasadnił przedmiot badań, do których inspiracją były związki naturalne takie jak peptydy i białka, które wykazują wysoce specyficzną, naturalną tendencję do samoorganizacji. Wybór szkieletu i grup funkcyjnych monomerów również nie był przypadkowy. Wprowadzenie grup karboksylowych, amidowych oraz estrowych pozwoliło na tworzenie wiązań wodorowych, π -elektrony pierścieni aromatycznych stanowiły postawę do uzyskania układów partych na oddziaływaniach typu π - π stackingowego. Dodatkowo wprowadzenie centrów stereogenicznych do układu pozwoliło na uzyskanie informacji o czynnikach decydujących o sposobie samoorganizacji i rodzaju tworzących się struktur.

Badania opisane w pierwszej pracy (*Nature Communications*, 2017) były cennym uzupełnieniem obserwacji wcześniej prowadzonych w grupie profesora Artura Stefankiewicza



odnoszących się do tworzenia asocjatów z udziałem wiązań disulfidowych. Bardzo interesujące wyniki eksperymentalne uzyskano zmieniając polarność rozpuszczalników. Wykorzystano chlorowcopochodne węglowodorów, które pozwoliły na tworzenie struktur z udziałem wcześniej wspomnianych oddziaływań. Warunkiem dodatkowym było zablokowanie grupy tiolowej celem uniknięcia powstawania mostków disulfidowych. Na podstawie analiz NMR udowodniono powstawanie kapsuł supramolekularnych, zbudowanych z ośmiu cząsteczek, za których utworzenie odpowiedzialnych jest 48 wiązań wodorowych. Zbadano i potwierdzono ich stabilność zarówno w podwyższonej temperaturze (nawet do 105 °C), jak i środowisku lekko zasadowym. Wpływ centrów stereogenicznych na proces samoorganizacji zbadano z zastosowaniem mieszaniny monomerów o konfiguracji *LLL* i *DDD*. Potwierdzono selektywność procesu asocjacji prowadzącej do powstania enancjomerycznie czystych kapsuł. Uzyskane kapsuły wykorzystano do enkapsulacji cząsteczek fulerenów C_{60} i C_{70} . Wykazano jednocześnie termodynamiczne i geometryczne preferencje kapsuł do selektywnego wiązania nanocząstek C_{70} .

W pracach opublikowanych w *Chemical Communications* (2017) i *Advanced Science* (2018) do badań wykorzystano pochodne aminokwasowe naftalenodiimidów. Inspiracją były obserwacje nad samoorganizacją tych związków uzyskane w grupie prof. Sandersa. Założeniem Doktoranta było otrzymanie układu, którego samoorganizację można było kontrolować na drodze termodynamicznej i/lub kinetycznej. Jako kluczowy aminokwas wybrano tyrozynę, wprowadzającą do struktury monomeru dodatkowy pierścień aromatyczny oraz grupę hydroksylową pozwalającą na jej modyfikację w reakcji estryfikacji. Zastosowanie krótkołańcuchowych estrów pozwoliło na uzyskanie trójwymiarowego nanowłókna, charakteryzującego się przewodnictwem typu *n*, zależnym od stopnia wilgotności środowiska (powietrza).

Wprowadzenie do aminokwasowych pochodnych naftalenodiimidu 16 atomów węgla w łańcuchu estrowym, zmniejszyło w sposób znaczący polarność monomeru i pozwoliło na przeprowadzenie badań nad procesem samoorganizacji w różnych rozpuszczalnikach. Stwierdzono, że w zależności od rozpuszczalnika i/lub temperatury uzyskiwano z jednego rodzaju



dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska, prof. UwB
15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (85) 738 80 37, fax: 738 80 99, e-mail: agawilcz@uwb.edu.pl

monomeru układy polimerowe o różnej architekturze: helikalne nanorurki – w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, polimery powstające w wyniku oddziaływań π - π , oraz w wyniku sieciowania międzycząsteczkowego w podwyższonej temperaturze agregaty tych polimerów. Jednym z wielu sukcesów przedstawionych badań, było udowodnienie możliwości kontroli procesu asocjacji za pomocą temperatury.

Po lekturze załączonych prac oraz przedstawionych w autoreferacie celów i zagadnień badawczych stwierdzam, że zostały one zrealizowane i są zgodne z przedstawionymi wynikami badań.

Doktorant wykazał się biegłością w stawianiu hipotez i celów oraz skutecznością w ich realizacji. Zakres wykonanej, przez Doktoranta, pracy badawczej, tj. przygotowanie różnych aromatycznych pochodnych zawierających, w łańcuchu bocznym, chiralne aminokwasy oraz badania fizykochemiczne, wymagał interdyscyplinarnej wiedzy teoretycznej i umiejętności preparatywnych. Pragnę zwrócić uwagę na doświadczenie i umiejętności Doktoranta w zakresie wykorzystania technik spektroskopowych (CD, UV-VIS, FT-IR oraz NMR) do zaawansowanych badań strukturalnych. Pan mgr Markiewicz wykazał się sprawnością i fachowością w opracowywaniu wyników i wyciąganiu wniosków oraz dyskusją na bardzo dobrym poziomie merytorycznym.

Podsumowując pracę doktorską Pana mgr. Grzegorza Markiewicza oceniam bardzo wysoko. Wnosi ona wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej, co zostało również udokumentowane artykułami opublikowanymi w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się na liście filadelfijskiej. Stanowi ona ważny wkład w rozwój chemii supramolekularnej. W szczególności badań nad samoorganizacją związków organicznych z utworzeniem struktur złożonych, powstających w wyniku oddziaływań niekwalencyjnych. Na podkreślenie zasługuje kompleksowość, elegancja prowadzonych badań i analiz z wykorzystaniem zaawansowanych technik spektrofotometrycznych.

UNIwersYTET w BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska, prof. UwB
15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (85) 738 80 37, fax: 738 80 99, e-mail: agawilcz@uwb.edu.pl

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pana mgr. Grzegorza Markiewicza pt. „Samo-asocjacja nowych oligomerów i polimerów supramolekularnych na bazie sfunkcjonalizowanych aminokwasami platform organicznych” spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r i zwracam się do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr. Grzegorza Markiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę całkowity dorobek naukowy Doktoranta oraz wysoki poziom merytoryczny badań, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy.

dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska, prof. UwB