



# INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Prof. Agnieszka Szumna  
ul. Kasprzaka 44/52  
01-224 Warszawa  
Tel. (22) 3432007  
Fax.: (22) 632 66 81  
E-mail: agnieszka.szumna@icho.edu.pl

Warszawa, 2019-10-05

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Markiewicza

Rozprawa doktorska mgr. Grzegorza Markiewicza zatytułowana

### **„Samo-asocjacja nowych oligomerów i polimerów supramolekularnych na bazie sfunkcjonalizowanych aminokwasami platform organicznych”**

wykonana została w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierownictwem dr. hab. Artura Stefankiewicza, prof. UAM. Przedstawiona do recenzji praca obejmuje obszar chemii supramolekularnej dotyczący kontrolowanej samoasocjacji, ze szczególnym naciskiem na wykorzystanie aminokwasowych bloków budulcowych. Aminokwasy i ich pochodne należą do jednych z najłatwiej dostępnych chiralnych bloków budulcowych, a ich niewątpliwymi zaletami jest również biokompatybilność, różnorodność tworzonych oddziaływań niekowalencyjnych i prawie nieograniczone możliwości modyfikacji. Jednocześnie wiadomym jest, że, ze względu na labilność konformacyjną, projektowanie struktur zawierających aminokwasy, zarówno tych kowalencyjnych jak i niekowalencyjnych, oraz utrzymanie ich struktury jest trudne, a czasem wręcz niemożliwe. Dlatego, mimo, że synteza pochodnych aminokwasów należy do jednej z najbardziej rozwiniętych dziedzin chemii organicznej, to ich wykorzystanie w kontrolowanej samoasocjacji jest ciągle dość słabo poznane. Z tego względu wybór tematyki pracy uważam za ciekawy z poznawczego punktu widzenia. Zaplanowane podejście, zakładające wykorzystanie dodatkowych fragmentów organicznych, których funkcją jest uporządkowanie struktury, jest również jak najbardziej uzasadnione.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma formę opartą na opublikowanych artykułach z krótkim komentarzem, który spaja załączone prace. W skład rozprawy wchodzi trzy publikacje eksperymentalne, natomiast Doktorant jest współautorem również siedmiu innych, spośród których w trzech jest pierwszym autorem. Krótki przegląd tych prac przekonuje mnie o tym, że prace wybrane jako przedmiot rozprawy są bardzo spójne tematycznie, natomiast Doktorant ma znacznie szersze zainteresowania, dokonania i umiejętności, o czym świadczą pozostałe publikacje. Dodatkowo, liczne udziały w pracach nad projektami, konferencjach i

dwa staże zagraniczne pozwalają bardzo pozytywnie ocenić zaangażowanie Doktoranta w życie naukowe.

Część literaturową pracy stanowi 16 stron wstępu, w którym omówiono podstawowe pojęcia i osiągnięcia chemii supramolekularnej, krótko scharakteryzowano oddziaływania niekowalencyjne oraz przedstawiono najbardziej spektakularne przykłady dyskretnych struktur niekowalencyjnych o charakterze klatek i kapsuł. Więcej uwagi poświęcone zostało charakterystyce termodynamicznej i kinetycznej polimerów supramolekularnych. Przedstawione informacje mają charakter bardzo skrótowy, ale są wystarczające dla zrozumienia celów i ocenienia wartości pracy. Przy konstrukcji pracy opartej na opublikowanych artykułach, zakładam, że dodatkową rolę przeglądów literaturowych pełnią wstępy publikacji. Dobór materiału do tej części, jak i kompetentny sposób jego przedstawienia świadczą o dogłębnym zrozumieniu przez Doktoranta pojęć, procesów i zasad nimi rządzących.

W pierwszej pracy Doktorant przedstawił samoasocjację  $C_3$ -symetrycznych bloków budulcowych sfunkcjonalizowanych S-trytylocysteina. Dzięki obecności wolnych grup karboksylowych, które, w odpowiednio hydrofobowym otoczeniu (zarówno jeśli chodzi o rozpuszczalnik jak i lokalną hydrofobową otoczkę grup trytylowych), tworzą komplementarne wiązania wodorowe, powstaje oktameryczna kapsuła o zaburzonej symetrii oktaedru. Kapsuła została wyczerpująco scharakteryzowana strukturalnie, pod względem trwałości i właściwości kompleksujących. Wszystkie te dane są bardzo ciekawe, a wykonanie eksperymentów i ich analiza wzorcowe. W tym miejscu zaintrygował mnie fakt znacznego obniżenia symetrii kapsuły w roztworze. Najwyższa możliwa symetria dla chiralnego oktaedru to  $O(432)$ , która powinna być również obserwowana w roztworze, a jednak tak nie jest. Oczywiście nie dyskutuję tutaj z faktami eksperymentalnymi, ale ciekawa jestem czy Doktorant może zaproponować wytłumaczenie inne niż niewielkie różnice w odległościach (które w roztworze prawdopodobnie są w stanie się uśrednić, przy tak dynamicznym asocjacji). Bardzo intrygujące wyniki Doktorant otrzymał również dla procesów chiralnego sortowania – zaobserwował praktycznie ilościowe sortowanie narscystyczne. Proces sortowania jest zawsze trudny dla związków konformacyjnie labilnych, które mają możliwość utworzenia bardzo wielu różnych mieszanych asocjacji. A jednak w przedstawionym przypadku zaobserwowano silną preferencję termodynamiczną w kierunku dobrze zdefiniowanego homochiralnego układu. Ze względu na spektakularność wyników, wcale nie dziwi mnie fakt, że zostały one docenione przez jedno z najbardziej prestiżowych czasopism - *Nature Communications*. Z drugiej strony jednak, wiedząc jak trudne jest „przebicie się” przez selekcję edytorską, i tak gratuluję tej odrobiny szczęścia, które sprzyjało autorom.

Kolejna załączona praca dotyczy samoasocjacji naftalenodiamidów sfunkcjonalizowanych pochodnymi tyrozyny zawierającymi wolne grupy karboksylowymi. Struktura monomerów przypomina struktury otrzymane wcześniej przez w grupie prof.

Sandersa - pochodne S-trytylocysteiny - które to asocjują tworząc nanorurki. Jednak w tym przypadku Doktorant zaobserwował zupełnie inne produkty asocjacji. Należy dodać, że różnice w obrazach spektralnych były bardzo subtelne i to dzięki skrupulatności Doktoranta, który odtworzył również wyniki referencyjne z prac innych autorów, zostały one prawidłowo zinterpretowane. Doktorant zaproponował nowy model oddziaływania oraz wyjaśnił potencjalne przyczyny tych różnic (wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania między układami  $\pi$ -elektronowymi). Na pozytywne określenie zasługuje również fakt, że Doktorant zaangażował we współpracę międzynarodową, co pozwoliło na zbadanie właściwości półprzewodnikowych (półprzewodnik typu n) otrzymanego polimeru.

Kolejna praca również dotyczy tworzenia polimerów supramolekularnych, ale z monomerów o znacznie dłuższym łańcuchu alkilowym. Co ciekawe, ale jednocześnie charakterystyczne dla chemii supramolekularnej, ta zmiana, niewielka z chemicznego punktu widzenia, ma kluczowe znaczenie dla samoasocjacji i dlatego zupełnie inne asocjaty zostały zaobserwowane dla monomeru o łańcuchu 4-węglowym niż dla monomeru o łańcuchu 16-węglowym. Dla tego ostatniego, badania pozwoliły nie tylko na otrzymanie trzech różnych polimerów supramolekularnych z jednego komponentu, ale także na odwracalne przełączanie pomiędzy nimi poprzez zmianę polarności rozpuszczalnika lub temperatury. Proces przełączania charakteryzuje się wyraźnymi zmianami na widmach CD, przy jednoczesnych znikomych zmianach widmie UV (jak sądzę z złączonego w ESI widma), co jednoznacznie świadczy o daleko idących zmianach strukturalnych.

Wszystkie przedstawione przez Doktoranta wyniki zostały opublikowane w bardzo dobrych i wybitnych czasopismach, a zatem ich duża wartość merytoryczna została już pozytywnie oceniona. Ja również przychyliam się do tej opinii. Dlatego moje uwagi dotyczyć będą komentarza do pracy. Nie mam co do niego uwag merytorycznych, a jedynie dotyczące kwestii nomenklaturowo-językowych. Nie podoba mi się pisownia niektórych przedrostków w nomenklaturze chemicznej, np. „diamido-pirydyna” oraz zamiennie i dowolnie stosowana pisownia pojęć „samoasocjacja” i „samo-asocjacja”. Polecam również uwadze Doktoranta fakt, że raczej nie jest przyjęte aby mieszać pisownię polską z angielską w jednym słowie np. „oddziaływanie stackingowe” Uważam też, że niesłuszne jest nazywanie efektów NOE/ROE sprzężeniami. Na stronie 35 nie jest dla mnie jasne czy rozmiar solwodynamiczny to promień czy średnica.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. Grzegorza Markiewicza spełnia z wymogi dotyczące przyznania stopnia doktora nauk chemicznych. Doktorant wykazał się bardzo dobrym przygotowaniem merytorycznym, wysoką jakością pracy eksperymentalnej oraz umiejętnością analizy danych. Zrealizował dobrze sprecyzowane i ambitne zadanie badawcze oraz wykazał się starannością i dociekliwością naukową. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na jakość

pracy, oraz fakt, że tylko nieliczni doktoranci na etapie obrony mogą się poszczycić tak dobrym dorobkiem publikacyjnym jak Pan Grzegorz Markiewicz, wnosząc również o wyróżnienie pracy, o ile spełnia ona wymagania formalne macierzystej jednostki.

Agnieszka Szumna

Agnieszka Szumna