



RPW/28653/2023 N
Data: 2023-12-12



JAGIELLONIAN
UNIVERSITY
IN KRAKÓW

Dr hab. Dawid Pinkowicz, prof. UJ
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Wydział Chemii UJ
ul. Gronostajowa 2, pok. C2-01
30-387 Kraków
tel.+48 12 686 24 57
e-mail: dawid.pinkowicz@uj.edu.pl

Tokio, 2 grudnia 2023

Faculty of Chemistry

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Anny Brzechwy-Chodzyńskiej

Rozprawa doktorska Pani Anny Brzechwy-Chodzyńskiej, zatytułowana „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązania wodorowe”, została wykonana w zespole Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych pod kierunkiem prof. dra hab. Artura R. Stefankiewicza – krajowego lidera w dziedzinie chemii supramolekularnej, zajmującego się badaniem i wykorzystaniem procesów samoasocjacji i rozpoznawania molekularnego (ang. molecular recognition) w projektowaniu i syntezie funkcjonalnych nanostruktur supramolekularnych. Badania zaprezentowane w pracy wpisują się w nurt najnowszych badań nad polimerami i kapsułami supramolekularnymi na świecie, których głównym celem jest opracowanie strategii otrzymywania funkcjonalnych nanomateriałów do rozpoznawania molekularnego, transportu leków czy obrazowania w zastosowaniach medycznych.

Praca koncentruje się na zastosowaniu wiązań wodorowych i koordynacyjnych do tworzenia złożonych architektur supramolekularnych, a jej głównym celem było zaprojektowanie cząsteczek organicznych jako bloków budulcowych w konstrukcji polimerów i kapsuł wiązań wodorowych z możliwością wiązania jonów metali, otrzymanie takich układów oraz zbadanie ich potencjalnych zastosowań. Badania zaprezentowane w pracy mają charakter podstawowy, jednak już we wstępie dość jasno został zarysowany nieodległy horyzont aplikacyjny architektur supramolekularnych jako sensorów zanieczyszczeń czy materiałów wybuchowych. W części literaturowej pracy, która została opublikowana częściowo jako artykuł przeglądowy [3], autorka świetnie zarysowuje tło naukowe, opisując najważniejsze odkrycia oraz przywołując Nagrody Nobla przyznane w dziedzinie chemii supramolekularnej. Dziwi trochę brak nawiązania do prac Makoto Fujita (The University of Tokyo) w części wstępu, która dotyczy kapsuł molekularnych czy rozpoznawania molekularnego, np. cyt. nr

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



JAGIELLONIAN
UNIVERSITY
IN KRAKÓW

22 (str. 21) mogłoby być uzupełnione lub zastąpione pracą *Chem*, 2021, 7, 2672-2683. Trzeba jednak zaznaczyć, że kilka odniesień do prac M. Fujita rzeczywiście pojawia się w oryginalnych tekstach publikacji, stanowiących doktorat [2], [3] i [4]). W niektórych przypadkach odniesienia literaturowe mogłyby być bardziej precyzyjne, np. w zdaniu kończącym wstęp do *Chemii Supramolekularnej* na stronie 17, warto byłoby odnieść się do oryginalnych prac, w których poszczególne zastosowania zostały zaproponowane, zamiast cytować pracę przeglądową nr 9. Byłoby to sporym ułatwieniem dla czytelnika. Część wstępu, dotycząca wiązania wodorowego została napisana przystępnie i uważam, że będzie szczególnie przydatna dla studentów, którzy w przyszłości będą kontynuować pracę badawczą Pani Brzechwy-Chodzyńskiej.

W ramach pracy doktorskiej Pani mgr Anna Brzechwa-Chodzyńska zaprojektowała i otrzymała dwa nowe związki organiczne wyposażone w grupy funkcyjne, niezbędne do osiągnięcia postawionych celów badawczych: dwufunkcyjny ligand 5-([2,2'-bipirydyn]-5-yl)pirymidyn-2-amina **L** zdolny do tworzenia wiązań wodorowych, opisany w pracy [1] oraz blok budulcowy do tworzenia fluorescencyjnych kapsuł molekularnych i oligomerycznych nanostruktur opartych na wiązaniach wodorowych (praca [4]). Ponadto, doktorantka otrzymała trzy związki koordynacyjne z użyciem liganda **L**: dwa kompleksy żelaza(II): meridionalny $[\text{FeL}_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oraz facjalny $[\text{FeL}_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, opisane szczegółowo w pracy [1] a także dwurdzeniowy kompleks srebra(I) $[\text{Ag}_2\text{L}_2](\text{SbF}_6)_2$ (praca [2]). Opisane w pracy związki zostały scharakteryzowane strukturalnie metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach oraz za pomocą szeregu technik magnetycznego rezonansu jądrowego w roztworze, analizy termogravimetrycznej TGA, spektroskopii UV-vis, IR, CD, spektroskopii fluorescencyjnej, spektrometrii mas, metod obliczeniowych oraz dynamicznego rozpraszania światła DLS. Dużą część tych eksperymentów doktorantka przeprowadziła samodzielnie, przy czym w każdym przypadku była zaangażowana w opracowanie uzyskanych danych eksperymentalnych. Świadczy to o rozbudowanym warsztacie metodologicznym oraz dużych umiejętnościach doktorantki, nabytych w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Na pierwszy rzut oka, mogłoby się wydawać, że liczba otrzymanych i scharakteryzowanych związków nie jest zbyt duża, jak na pracę doktorską, ale wystarczy spojrzeć na schematy syntez obu związków organicznych opracowanych na jej potrzeby: Rys. 7 oraz Rys. 20 oraz na bogactwo zastosowanych technik eksperymentalnych, żeby zrozumieć jak trudnym i czasochłonnym przedsięwzięciem było otrzymanie, oczyszczenie i scharakteryzowanie opisanych związków. Należy pamiętać, że praca badawcza doktorantki się ograniczała się do otrzymania kilku związków organicznych. Oba komponenty zostały przez nią użyte do otrzymania polimerów i kapsuł wiązań wodorowych oraz zbadaniu ich właściwości. Zgodnie z oświadczeniem, praca syntetyczna została wykonana niemal w 100% przez doktorantkę przy współudziale Pani dr Anny Walczak.

W publikacji [1] Doktorantka zaprezentowała nową cząsteczkę organiczną, zdolną do tworzenia wiązań wodorowych oraz wiązania jonów metali. Zdolności te zostały przetestowane zarówno w roztworze jak i ciele stałym. We wstępie do tej pracy na stronie 32, doktorantka uzasadnia wybór grupy aminopirymidynowej jako grupy funkcyjnej dla 2,2'-bipirydyny – uzasadnienie jest bardzo solidne i

Faculty of Chemistry

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



wynika z potrzeby wyposażenia cząsteczki w funkcje donorowo-akceptorowe wiązania wodorowego, możliwość sorpcji CO₂ oraz możliwość wiązania jonów metali. Nigdzie jednak nie znajduję uzasadnia wyboru geometrii tego liganda, a to w przypadku pracy skoncentrowanej na projektowaniu polimerów opartych na kierunkowych wiązaniach wodorowych, czy jeszcze bardziej kierunkowych oddziaływaniach koordynacyjnych, wydaje się istotne. Zastanawia mnie, jak na zdolności koordynacyjne oraz tworzenia wiązań wodorowych wpłynęłoby umiejscowienie tej grupy? Chciałbym podkreślić, że w pracy tej rzeczywiście udało się osiągnąć założone cele: zbadać zdolność L do tworzenia wiązań wodorowych w roztworze metodami spektroskopowymi oraz DLS, jak również w fazie stałej. Potwierdzono również możliwość tworzenia wiązań wodorowych przez ligand L po jego skoordynowaniu do jonów żelaza(II) oraz srebra(I) (praca [2]). Ciekawym aspektem pracy jest analiza zdolności do tworzenia wiązań wodorowych w przypadku utworzenia kompleksu meridionalnego i facjalnego oraz wpływu obecności wiązań wodorowych na zdolności sorpcyjne CO₂ przez wolny ligand L w fazie stałej oraz metalopolimer wiązań wodorowych *mer*-[FeL₃](BF₄)₂. Na stronie 39, Pani Anna stwierdza, że *mer*-[FeL₃](BF₄)₂ posiada dostępną przestrzeń dla sorpcji cząsteczek CO₂ o objętości 2462 Å³. Jednak szybki rzut oka na plik cif pokazuje, że przestrzenie te są zajęte przez cząsteczki wody krystalizacyjnej. Czy dostępna objętość została oszacowana po „usunięciu” (skasowaniu) tych cząsteczek ze struktury krystalicznej? Jeśli tak, to czy wzięto pod uwagę, że w trakcie aktywacji, dostępna objętość może się zmniejszyć w wyniku re-organizacji struktury? Dodatkowo, bardzo wygodnie byłoby przedstawić na wykresie izotermy sorpcji CO₂ ilość zaadsorbowanego gazu w liczbie moli na mol adsorbentu – pozwoliłoby to oszacować, ile cząsteczek CO₂ zastępuje dziewięć cząsteczek wody krystalizacyjnej.

W publikacji [2], ta sama cząsteczka 5-([2,2'-bipirydyn]-5-yl)pirymidyn-2-amina, została użyta do syntezy dwucentrowych związków kompleksowych srebra(I) [Ag₂L₂](SbF₆)₂. Związek ten jest przykładem polimeru koordynacyjno-wodorowego, w którym jednostki liganda tworzą łańcuch połączony naprzemiennie za pomocą jonów srebra(I), skoordynowanych atomami azotu grup 2,2'-bipirydyna oraz pirymidyna oraz wiązań wodorowych z udziałem drugiego azoty pirymidynowego i grup aminowych. Należy zaznaczyć, że [Ag₂L₂](SbF₆)₂ został wyizolowany przypadkowo przy próbie otrzymania polimeru koordynacyjno-wodorowego opartego na jonach palladu(II). Doktorantka zauważyła, że grupa aminowa liganda L tworzy podobnego typu oddziaływania wodorowe zarówno w kompleksie *mer*-[FeL₃](BF₄)₂ jak i [Ag₂L₂](SbF₆)₂.

Publikacja [4] dotyczy projektowania i syntezy fluorescencyjnej kapsuły wiązań wodorowych opartej na fluorescencyjnej cząsteczce tetrafenyluetyleny (TPE), wyposażonego w cztery chiralne ramiona S-Tr-L-cysteinowe (Tr = trityl), zdolne do tworzenia silnych wiązań wodorowych. Zadaniem ramion było doprowadzenie do utworzenia agregatów jednostek tetrafenyluetylenowych w celu indukowania efektu nazywanego w literaturze „emisją wywołaną agregacją”. Muszę przyznać, że cel tego projektu był bardzo ambitny i został częściowo zrealizowany, tzn. Pani Anna Brzechwa-Chodzyńska otrzymała projektowany układ TPE-S-Tr-L-Cys w czteroetapowej syntezie, wychodząc z cząsteczki TPE. Czystość i tożsamość otrzymanego produktu potwierdzona została metodami



JAGIELLONIAN
UNIVERSITY
IN KRAKÓW

spektroskopowymi oraz analizą spaleniwą. Nie udało się natomiast wykryć badanej cząsteczki. Zdolność do samoasocjacji TPE-S-Tr-L-Cys została szczegółowo zbadana metodami DOSY NMR, spektroskopii CD połączonej z modelowaniem pół-empirycznym oraz DLS. Określono również wpływ samoasocjacji na właściwości fluorescencyjne powstających dimerów/oligomerów. Jak podkreśla Autorka pracy, badania przedstawione w pracy [4] stanowią „...nową perspektywę w kontekście tworzenia fluorescencyjnych kapsuł wiązań wodorowych z wykorzystaniem niemakrocyklicznych komponentów”. W pełni zgadzam się ze stwierdzeniem, że praca [4] stanowi bardzo istotny wkład w rozwój nanomateriałów opartych na wiązaniach wodorowych.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji praca doktorska to cykl czterech artykułów naukowych opublikowanych w obiegu międzynarodowym w bardzo dobrych czasopiśmie naukowych z dziedziny chemii. Przy czym należy podkreślić, że trzon pracy stanowią trzy prace oryginalne [1], [2] oraz [4] a tło badawcze zostało zarysowane na bazie pracy przeglądowej [3]. Praca jest bardzo dobrze napisana i czyta się ją z przyjemnością. Zarówno w samych publikacjach jak i w opisie przeprowadzonych badań w języku polskim, wyczuwa się wpływ doświadczenia oraz obycia naukowego opiekuna (tzw. „big science”) na proces formowania młodego naukowca, jakim stała się Pani Anna Brzechwa-Chodzyńska. Zastosowana metodologia nie ogranicza się do syntezy i krystalizacji kilku układów supramolekularnych, ale podejmuje trudną, zaawansowaną charakterystykę w roztworze z użyciem zarówno metod obliczeniowych jak i najnowocześniejszych (ang. state-of-the-art) metod eksperymentalnych. Kompleksowość badań przeprowadzonych w ramach przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej od projektowania poprzez syntezę i pełną charakterystykę fizyko-chemiczną oraz spójność i dojrzałość interpretacyjną danych eksperymentalnych, stanowią o jej sile i znaczeniu a także potwierdzają dojrzałość naukową jej Autorki.

W związku z powyższym z przekonaniem stwierdzam, że praca Pani mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej, zatytułowana „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązania wodorowe”, spełnia wszystkie kryteria stawiane tego typu opracowaniom zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o jej przyjęcie i dopuszczenie Doktorantki, Pani mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Ponadto, ze względu na wysoką jakość badań, ich nowatorski charakter oraz spełnienie kluczowych kryteriów wymienionych w Zarządzeniu nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżniania rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Anny Brzechwy-Chodzyńskiej.

Dawid Pinkowicz

Faculty of Chemistry

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków, Poland

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl