



UNIwersytet
WARSAWski

Wydział Chemii



RPW/25055/2023 N
Data: 2023-11-06

Warszawa 23.10.2023

Dr hab. Jan Romański, prof. ucz.
Pracownia Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej
Email: jarom@chem.uw.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej pt. „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązanie wodorowe”

Chemia supramolekularna to intensywnie rozwijająca się dziedzina nauki, która wykorzystuje niekowalencyjne oddziaływania do konstruowania zaawansowanych struktur molekularnych, badania ich struktury i właściwości. Jednym z kluczowych oddziaływań, którym poświęca szczególną uwagę ta dziedzina, jest wiązanie wodorowe. To silne i kierunkowe oddziaływanie międzycząsteczkowe, które odgrywa znaczącą rolę w tworzeniu i stabilizowaniu różnorodnych supramolekularnych struktur, od prostych dimerycznych kompleksów po skomplikowane agregaty. Jest niezwykle ważnym i wszechobecnym oddziaływaniem w chemii, biologii i naukach związanych z materiałami, mającym wpływ na wiele fundamentalnych procesów i właściwości materii.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej pt. „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązanie wodorowe”, zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pana Profesora Artura Stefankiewicza wpisuje się w tę ważną i intensywnie rozwijającą się gałąź nauki jaką jest chemia supramolekularna i jest rozwinięciem badań naukowych, które z sukcesami realizowane są w zespole Promotora. Praca skupia się na wykorzystaniu niekowalencyjnych oddziaływań, ze szczególnym uwzględnieniem wiązań wodorowych, w projektowaniu nowych materiałów funkcjonalnych takich jak supramolekularne polimery czy kapsuły. Cele badawcze określone w pracy wyraźnie odzwierciedlają aspekt poznawczy, a efekty prac przeprowadzonych przez Doktorantkę oceniam jako niezwykle cenne naukowo.

Podstawę otrzymanej do recenzji pracy doktorskiej stanowi monotematyczny cykl publikacji opatrzony komentarzem Autorki, składający się z czterech artykułów opublikowanych w latach 2020-2023 w bardzo dobrych czasopismach naukowych (Inorganic Chemistry, Molecules, Coordination Chemistry Reviews, Chemical Communications) o wysokim sumarycznym współczynniku oddziaływania (IF = 38.472) i wysokiej sumarycznej liczbie punktów ministerialnych (MNIŚW) publikacji równej 640. Jak na prace powstałe w ostatnich trzech latach zostały dostrzeżone przez środowisko naukowe i są cytowane już 67 razy (dane Scopus na dzień 23.10.2023). Należy podkreślić, że Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich publikacjach, co wskazuje na jej znaczący udział w ich powstawaniu. Potwierdzeniem jej istotnej roli w przeprowadzeniu eksperymentów, analizie otrzymanych danych i opublikowaniu wyników są zawarte w pracy oświadczenia doktorantki oraz współautorów publikacji.

Komentarz do rozprawy liczy 55 stron. Składa się z pięciu rozdziałów: wstępu, omówienia celu pracy i uzasadnienia podjęcia tematyki badawczej, opisu badań własnych, podsumowania pracy oraz bibliografii zawierającej 87 odnośników związanych z tematyką dysertacji. Praca napisana jest poprawnym językiem i jest ładnie ilustrowana. Ten fragment pracy uzupełniają informacje o dorobku naukowym, odbytych stażach naukowych, streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów oraz spis publikacji wchodzących w skład rozprawy. Kolejne rozdziały zawierają oświadczenia współautorów i oryginalne publikacje będące podstawą rozprawy. Opisane w pracy badania zostały wykonane w ramach projektu zatytułowanego „Samoasocjujące kapsuły porowate jako multifunkcyjne nanomateriały” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (program Sonata Bis) oraz „Synteza, właściwości fizyko-chemiczne i zastosowanie dynamicznych szkieletów metaliczno-organicznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, grantów badawczych, których kierownikiem był Promotor rozprawy.

Część literaturowa recenzowanej pracy bezpośrednio dotyczy badań podjętych przez Doktorantkę i została przygotowana kompetentnie. Ze względu na charakter pracy w postaci zbioru publikacji, ta część pracy jest krótka i zawiera istotnie informacje dla zrozumienia specyfiki tematyki. Omówiono w niej jakie zagadnienia podejmuje chemia supramolekularna i jakie wykorzystuje interakcje między układami molekularnymi. Rozdział opisuje również rozwój tej dziedziny od początków w badaniach nad wiązaniami kationów metali alkalicznych przez makrocykliczne ligandy do bardziej zaawansowanych systemów. Następnie doktorantka definiuje wiązanie wodorowe oraz omawia wybrane architektury, w których to wiązanie pełni

kluczową rolę opisując kapsuły, klatki oraz polimery supramolekularne. Jak wspominałem nie jest to klasyczny przegląd literaturowy a raczej naukowy esej, który wykorzystuje konkretne przykłady do przedstawienia aktualnego poziomu wiedzy oraz problemów, które będą dalej omawiane. Takie podejście bardzo mi odpowiada.

Opis badań własnych Doktorantki stanowi kolejny zasadniczy fragment recenzowanej rozprawy wymagający komentarza. Został on poprzedzony omówieniem celu i uzasadnienia podjęcia tematyki badawczej. W pracy skupiono się na wykorzystaniu wiązań wodorowych w połączeniu z oddziaływaniami koordynacyjnymi i hydrofobowymi, w celu tworzenia innowacyjnych systemów supramolekularnych takich jak polimery i kapsuły, i ten cel osiągnięto.

W pierwszej z prac, która została opublikowana w *Inorganic Chemistry*, zaprojektowano i otrzymano nowy ligand posiadający w swojej strukturze donory i akceptory wiązania wodorowego oraz miejsce do koordynacji kationów metali. Doktorantka wykazała, że jest możliwe wykorzystanie takiego liganda to utworzenia supramolekularnego polimeru wykorzystującego wyłącznie wiązania wodorowe oraz systemu bazującego na oddziaływaniach wodorowo-koordynacyjnych. W ramach badań nad tym ostatnim, udowodniła również, że w wyniku kompleksowania liganda kationem Fe(II) tworzą się dwie izomeryczne formy kompleksu różniące się zdolnością do tworzenia większych agregatów supramolekularnych. Zasadność projektowania i gruntownej analizy systemów supramolekularnych bazujących na mieszanym typie interakcji międzycząsteczkowych została dowiedziona w badaniach adsorpcji CO₂. Wykazano aplikacyjny charakter tego układu, który pozwala na 4-krotnie większą adsorpcję CO₂ w porównaniu do wolnego liganda.

W drugiej pracy, opublikowanej na łamach czasopisma *Molecules* opisano nowy metalocykl, który powstał w reakcji kompleksowania powyżej opisanego dwufunkcyjnego liganda z solą Ag(I). Założenie tej pracy było zupełnie inne i początkowo skupiono się na syntezie kompleksu liganda z Pd (II) z uwagi na jego właściwości katalityczne. Poprzez odpowiedni dobór soli, otrzymano jednak dwurdzeniowy metalocykliczny kompleks Ag (I), który w cieple stałym tworzył jednowymiarowy, supramolekularny polimer łączący metalocykliczne kompleksy Ag (I) za pomocą wiązań wodorowych. Bardzo podoba mi się ta część dysertacji, ponieważ pokazuje codzienny warsztat pracy laboratoryjnej gdzie nie wszystko przebiega zgodnie z założeniami ale dociekliwość naukowa i determinacja w prowadzeniu badań często wynagradza włożony wysiłek, czego dowodem jest omawiana publikacja.

Trzecia praca to przegląd literaturowy opublikowany w bardzo prestiżowym czasopiśmie naukowym *Coordination Chemistry Reviews* dotyczący fluorescencyjnych układów klatkowych pełniących rolę chemosensorów. Dobór tematyki jest bardzo trafny i niezwykle istotny, spójny z prowadzonymi przez Doktorantkę badaniami a przegląd starannie przygotowany, przejawem czego jest niezwykle duże zainteresowanie społeczności naukowej tą pracą potwierdzoną dużą liczbą cytowań (59 cytowań baza Scopus 23.10.2023). Praca ta, wskazała pewną niszę w badaniach trójwymiarowych systemów fluorescencyjnych i stała się inspiracją do kolejnego projektu związanego z projektowaniem supramolekularnych, fluorescencyjnych kapsuł, których komponenty połączone są wiązaniami wodorowymi.

Nowy projekt został opisany na łamach *Chemical Communications* i dotyczy syntezy i badań właściwości optycznych nowej dimerycznej nanokapsuły otrzymanej w wyniku oddziaływań wodorowych pomiędzy pochodną tetrafenyloetenu modyfikowaną jednostkami aminokwasu. Pochodna tetrafenyloetenu została wybrana ze względu na to, że tego typu związki charakteryzują się zdolnością do indukowania emisji związanej z agregacją. Doktorantka wykazała, że proces dimeryzacji nie wpływa na właściwości optyczne w stanie podstawowym a za zwiększone wartości wydajności kwantowych emisji odpowiedzialny jest ekscymer tworzący się po wzbudzeniu odpowiednią długością fali. Dynamikę tego układu, pozwalającą na uzyskanie odmiennych właściwości luminescencyjnych, uzyskano poprzez regulowanie zmiany stopnia agregacji wywołanej dodatkiem rozpuszczalnika.

Opis badań własnych kończy podsumowanie, w którym Doktorantka wykazuje główne osiągnięcia uzyskane podczas realizacji swojej pracy doktorskiej.

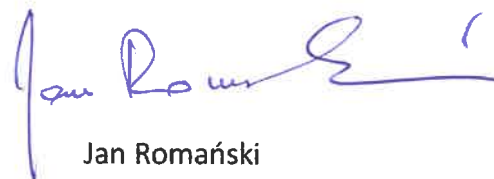
Nie mam uwag merytorycznych co do opisu eksperymentów, ich wykonania ani interpretacji. Zresztą opisane rezultaty badawcze zostały już gruntownie zrecenzowane i pozytywnie ocenione przez recenzentów na etapie publikowania w renomowanych czasopismach naukowych. Przedstawiona rozprawa zawiera obszerny materiał badawczy i prezentuje wysoki poziom naukowy. Została napisana poprawnym językiem i zawiera tylko kilka niedoskonałości, które zawarłem w załączniku, a które w żaden sposób nie wpływają na mój bardzo pozytywny odbiór pracy. Szata graficzna rozprawy została przygotowana w sposób staranny. Omawiane zagadnienia ilustrują odpowiednie schematy. W niektórych przypadkach pomocna byłaby numeracja związków. Na podkreślenie zasługuje bardzo szeroki zakres wykorzystywanych przez Doktorantkę technik analitycznych obejmujący m. in. spektroskopię NMR (w tym spektroskopię korelacyjną i dyfuzyjną), spektroskopię fluorescencyjną, IR i UV-Vis, DLS, dichroizm kołowy, spektrometrię mas czy skaningową mikroskopię elektronową.

Uważam, że zakres wykorzystanych technik jest imponujący i dowodzi jednoznacznie, że Doktorantka jest dojrzałą badaczką dysponującą znakomitym warształem syntetycznym jak również analitycznym.

Biorąc pod uwagę brak z mojej strony zastrzeżeń do pracy, chciałabym poprosić Doktorantkę o doprecyzowanie/wyrażenie opinii w poszczególnych kwestiach, które wzbudziły moją ciekawość:

- czy na drugim etapie syntezy Liganda L (pierwsze sprzężanie Stille'a) obserwowano powstawanie drugiego izomeru?
- w wyniku dodatku DMSO do utworzonego polimeru w deuterowanym tetrachloroetanie przesunięto równowagę w kierunku tworzenia się monomeru. Czy inne czynniki zewnętrzne jak np. dodatek kwasu i jego neutralizacja mogłyby wpłynąć na przesunięcie równowagi monomer-polimer?
- do syntezy dimerycznej kapsuły użyto specyficznego aminokwasu z zabezpieczoną grupą tiolową. Czy inne aminokwasy można także wykorzystać do konstrukcji analogicznych układów?

Podsumowując, jestem w pełni przekonany, że przedłożona rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego składam do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM wniosek o dopuszczenie mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora. Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy, staranność opracowania materiału oraz znaczący wkład Doktorantki w opublikowaniu wyników w prestiżowych czasopismach składam odrębny wniosek o wyróżnienie rozprawy.



Jan Romański



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Dr hab. Jan Romański, prof. ucz.
Pracownia Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej
Email: jarom@chem.uw.edu.pl

Warszawa 23.10.2023

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej

Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o rozważenie wyróżnienia przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej pt. „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązanie wodorowe” przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Artura Stefankiewicza.

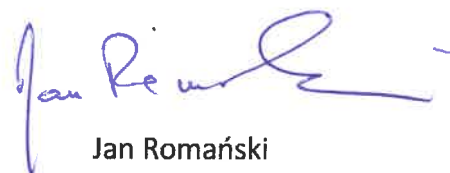
Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi istotny wkład w dziedzinę chemii supramolekularnej. Rozprawa skupia się na eksplorowaniu niekowalencyjnych oddziaływań, w szczególności wiązań wodorowych, w projektowaniu nowych materiałów supramolekularnych, takich jak supramolekularne polimery i kapsuły. Dzięki swojej wszechstronności i zdolności do tworzenia precyzyjnych struktur i funkcji takie układy znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i technologii jak np. w syntezie nowych materiałów funkcjonalnych czułych na bodźce zewnętrzne, projektowaniu selektywnych czujników czy katalizatorów, projektowaniu leków, systemów ich dostarczania czy w szeroko pojętej nanotechnologii. Uważam, że uzyskane wyniki opisane w rozprawie oraz cyklu czterech spójnych artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o wysokich współczynnikach oddziaływania (Inorganic Chemistry, Molecules, Coordination Chemistry Reviews, Chemical Communications) są na bardzo wysokim poziomie. Warto podkreślić, że jak na niedawno opublikowane prace publikacje te uzyskały duże uznanie wśród społeczności akademickiej i zostały już zacytowane 67 razy (dane według bazy danych Scopus stan na dzień 12.10.2023). Ponadto, istotnym aspektem jest to, że Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich opublikowanych artykułach, co świadczy o jej znaczącym wkładzie w badania, analizę wyników i procesie przygotowania publikacji. Praca ta stanowi wyraźny dowód na jej zaangażowanie i kompetencje w prowadzeniu badań naukowych. Za szczególnie wyróżniające się uważam:

- zaprojektowanie i opracowanie syntezy liganda zdolnego do tworzenia różnych typów oddziaływań (wiązanie wodorowe i koordynacyjne) oraz wykorzystanie go do konstrukcji supramolekularnych systemów polimerycznych opartych wyłącznie na oddziaływaniach wodorowych jak i mieszanych (wiązaniach wodorowych i koordynacyjnych).

- wykazanie, że układ supramolekularny oparty na mieszanym systemie oddziaływań może występować w dwóch izomerycznych formach determinujących ich zdolność do praktycznego zastosowania tj. adsorpcji dwutlenku węgla.
- zaprojektowanie i opracowanie syntezy pochodnej tetrafenyletenu modyfikowanej jednostkami aminokwasu oraz wykazanie, że jest ona zdolna do tworzenia dimerycznych kapsuł. Udowodnienie, że proces dimeryzacji nie wpływa na właściwości emisyjne w stanie podstawowym a za zwiększone wartości wydajności kwantowych emisji odpowiedzialny jest ekscymer tworzący się po wzbudzeniu odpowiednią długością fali.
- bardzo szeroki zakres wykorzystywanych przez Doktorantkę technik analitycznych obejmujący m. in. spektroskopię NMR (w tym spektroskopię korelacyjną i dyfuzyjną), spektroskopię fluorescencyjną, IR i UV-Vis, DLS, dichroizm kołowy, spektrometrię mas czy skaningową mikroskopię elektronową. Zakres wykorzystanych technik dowodzi jednoznacznie, że Doktorantka jest dojrzałą badaczką dysponującą znakomitym warształem syntetycznym jak również analitycznym.

Warte zaznaczenia jest również, że Pani mgr Anna Brzechwa-Chodzyńska odbyła zagraniczny staż naukowy w grupie wybitnego specjalisty w dziedzinie chemii supramolekularnej prof. Pablo Ballastera co w połączeniu z opieką równie uznanego w tej dziedzinie Promotora umożliwiło realizację bardzo ambitnej pracy.

W związku z powyższym, rekomenduję wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej. Praca ta nie tylko spełnia wszystkie wymagania zawarte w zarządzeniu nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21 czerwca 2021 roku w sprawie procedury wyróżnień rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM, ale także wnosząc nowe odkrycia i osiągnięcia naukowe na arenę międzynarodową, stanowi ważny wkład w rozwijającą się dziedzinę chemii supramolekularnej.



Jan Romański