

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Anny Szafraniec

„Synteza i badania fizykochemiczne nowych pochodnych rezorc[4]arenu o zróżnicowanej architekturze molekularnej, równowagach konformacyjnych i chiralności”

Rezorcynareny od wielu lat są przedmiotem intensywnych badań. Bogata różnorodność strukturalna, wnęka hydrofobowa o regulowanych właściwościach oraz możliwość wzbogacenia struktury o chromo- i fluorofory, a także różnorodność konformacyjna i właściwości receptorowe sprawiają, że badania rezorcynarenów nigdy nie tracą na aktualności. Recenzowana rozprawa doktorska doskonale wpisuje się w nowe trendy badań nad chiralnością i właściwościami spektroskopowymi rezorcynarenów. Jest to też myśl przewodnia rozprawy doktorskiej pani Anny Szafraniec.

Recenzowana rozprawa doktorska ma postać zbioru czterech publikacji wraz z ich szczegółowym omówieniem. Pracę otwiera krótkie wprowadzenie, przybliżające czytelnikowi podstawy chemii supramolekularnej oraz chemii rezorcynarenów. Po wprowadzeniu Doktorantka bardzo szczegółowo przedstawia cele badawcze pracy. Kolejną częścią jest dość obszerne (30 stron) omówienie badań własnych Doktorantki. Część opisową kończy zwięzłe podsumowanie i bibliografia, a załącznik zawiera pełne teksty czterech publikacji i oświadczenia współautorów.

Praca jest logicznie zorganizowana, przedstawia kilka nowych podstawień w strukturze rezor[4]arenu i ich wpływ na chiralność, równowagi konformacyjne oraz właściwości spektroskopowe uzyskanych połączeń. Pewien niedosyt pozostawia aspekt supramolekularny badanych związków – z wielkim zainteresowaniem przeczytałbym coś

o niekowalencyjnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych, tworzeniu kapsuł molekularnych oraz układów typu gość-gospodarz, które (zwłaszcza w przypadku pochodnych kumarynowych) mogły by mieć fascynujące właściwości spektroskopowe, a czasoworozdzielcza spektroskopia emisyjna pozwoliła by na szczegółowy opis dynamiki stanów wzbudzonych takich połączeń.

Pomimo tego drobnego braku (zresztą dyskusyjnego, bo celem Doktorantki było zbadanie chiralności i równowag konformacyjnych, a nie oddziaływań supramolekularnych) praca jest bardzo wartościowa pod względem naukowym. W rozprawie przedstawiono realizację wszystkich zdefiniowanych celów, a w szczególności: (i) Doktorantka przeprowadziła z powodzeniem szereg trudnych syntez podstawionych rezorc[4]arenów z podstawnikami metoksybenzylowym, N,N-dimetyloaminobenzylowymi, 4-hydroksykumarynowym oraz 4-aminokumarynowym; (ii) szczegółowo przeanalizowała stereochemię chromano[4]arenów z wykorzystaniem metod kwantowo-chemicznych; (iii) dokonała rozdziału diastereoizomerów jednego z chromano[4]arenów; (iv) określiła dynamikę struktury pochodnych kumarynowych w zależności od rodzaju rozpuszczalnika oraz (v) opracowała szereg modeli teoretycznych opisujących równowagi konformacyjne w badanych układach.

Praca jest bardzo starannie napisana i ilustrowana, w całej pracy można znaleźć jedynie nieliczne błędy edytorskie.

Jedynym poważniejszym uchybieniem w pracy, jest nieuzasadniona (ale też zfałszyfikowana przez badania) hipoteza o wzmocnieniu fluorescencji 4-hydroksykumaryny po związaniu z rezorc[4]arenem. Proszę o uzasadnienie genezy tej hipotezy i podanie przesłanek, które do niej doprowadziły. Drugą wyraźnym uchybieniem, wymagającym poważniejszej dyskusji są zmiany obserwowane w widmach absorpcyjnych i emisyjnych 4-hydroksykumaryny i jej rezorcynarenowej pochodnej. Szkoda, że w rozprawie nie przedstawiono bardziej szczegółowej analizy tych widm, ani nie wykonano pomiarów dla obu związków (tj. 4-hydroksykumaryny i kumarynowej pochodnej rezorc[4]arenu) w kilku rozpuszczalnikach o różnej polarności i właściwościach protonodonorowych i protonoakceptorowych. O ile widmo emisyjne 4-hydroksykumaryny jest proste, to widmo kumarynowej pochodnej rezorc[4]arenu wyraźnie wskazuje na obecność dwóch różnych stanów emisyjnych, którym odpowiadają maksima przy ok. 370 i 425 nm (str. 25, Rys. 8). Jakiego jest prawdopodobny charakter tych stanów wzbudzonych?

Kolejnym punktem wymagającym szerszej dyskusji są widma absorpcyjne pochodnej 4-aminokumarynowej. Przypisanie niskiej i rozmytej absorpcji w zakresie 350-500 nm do sieci wiązań wodorowych jest mało przekonujące. Ciekawym zagadnieniem, któremu moim zdaniem poświęcono zbyt mało uwagi, jest wpływ rozpuszczalnika na kształt widma absorpcyjnego, przy jednoczesnym praktycznie całkowitym wygaszeniu fotoluminescencji tej pochodnej. Jaki proces wygaszania może być za to odpowiedzialny: ICT, PET, czy też procesy relaksacji oscylacyjnej? Hipoteza o bezpromienistej relaksacji stanu wzbudzonego poprzez sieć wiązań wodorowych jest rozsądna, ale moim zdaniem wymaga dowodu eksperymentalnego.

Powyższe uwagi mają w większości charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją jednoznacznie pozytywną ocenę pracy. Uważa, że rozprawa doktorska pani Anny Szafraniec spełnia wszystkie kryteria formalne, naukowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wobec powyższego wnoszę o dopuszczenie pani Anny Szafraniec do dalszych etapów przewodu doktorskiego zgodnie z ustawą Prawo o Szkolnictwie Wyższym z dnia 20 lipca 2018 roku (Dziennik Ustaw 2018, poz. 1668 wraz z późniejszymi zmianami: Dz.U. 2021, poz. 478, 619, 1630, 2141 i 2232).

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ambitną tematykę rozprawy, jej wysoki poziom merytoryczny, oraz dobry dorobek publikacyjny Doktorantki składam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Anny Szafraniec przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

