

Warszawa, 6 Listopada 2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej**

**pt. „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązania wodorowe”**

Przedłożona do recenzji praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. Artura Stefankiewicza w Zakładzie Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Rozprawa dotyczy opracowania nowych układów supramolekularnych (polimerów oraz klatek/kapsułek) opartych na wiąźaniach wodorowych oraz częściowo koordynacyjnych. Zatem temat dysertacji doskonale wpisuje się w ogólną tematykę badawczą zespołu macierzystego. Podjęte przez kandydatkę zagadnienie naukowe stanowi jeden z głównych nurtów współczesnej chemii supramolekularnej, ukierunkowanych na zastąpienie „sztywnych” struktur kowalencyjnych typowych dla klasycznej chemii organicznej na układy bardziej dynamiczne bazujące się na oddziaływaniach niekowalencyjnych, ułatwiając ich syntezę, recykling, a także zapewniając nowe unikatowe właściwości, takie jak labilność, responsywność, oraz adaptacyjność. Wytwarzanie takich materiałów wymaga racjonalnego projektowania tzw. bloków budulcowych oraz dokładnego przewidywania przyszłych oddziaływań między nimi, co ze względu na różnorodność i mnogość ostatnich nie jest łatwym zadaniem, prowadząc w wielu przypadkach do nie lada niespodzianek. Powierzona mi do oceny praca jest właśnie tego przykładem, gdzie wraz z oczekiwanymi wynikami, część uzyskanych struktur i zaobserwowanych właściwości jest efektem raczej niezamierzonych działań, co osobiście uważam za piękno nauki.

Pracę sporządzono w dopuszczalnej przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, wymienionej w art. 187 ust. 3 formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, opatrzonego wykazem osiągnięć naukowych, listą użytych skrótów, streszczeniem w języku polskim oraz angielskim, prezentacją obecnego stanu wiedzy, celem pracy i uzasadnieniem podjęcia tematyki badawczej, opisem uzyskanych wyników, podsumowaniem, wykazem cytowanej literatury oraz kopiami artykułów wraz z suplementami do nich.

Rozprawę otwiera dorobek naukowy kandydatki, na który składają się cztery wieloautorskie publikacje naukowe z czasopism o wysokim wskaźniku oddziaływania, z których trzy artykuły są pracami oryginalnymi (*Inorg. Chem.* **2020**, *Molecules* **2021**, *Chem. Comm.* **2023**), zaś jedna stanowi przegląd literaturowy (*Coord. Chem. Rev.* **2021**), który, jak twierdzi sama kandydatka, był pewnego rodzaju rozeznaniem przed podjęciem opisanego w pracy wątku „kapsułkowego”. We wszystkich dołączonych pracach kandydatka występuje jako pierwszy autor, w dwóch wypadkach z adnotacją równoważnego



udziału drugiego autora. Załączone oświadczenia autorów nie pozostawiają żadnych wątpliwości o decydującym wkładzie kandydatki w powstanie w/w publikacji. Oprócz publikacji, kandydatka przedstawiła szereg wystąpień konferencyjnych, jednakże bez podania charakteru uczestnictwa, co niestety uniemożliwiło mi rzetelną ocenę tego równie ważnego rodzaju działalności naukowej. Jeszcze jednym zasługującym na uwagę faktem z życiorysu kandydatki jest czteromiesięczny staż odbyty w grupie Prof. Pau Ballestera, wybitnego naukowca hiszpańskiego z dziedziny chemii supramolekularnej. Podsumowując sylwetkę naukową, pomimo lakonicznego opisu, można śmiało stwierdzić o ponadprzeciętnym w skali kraju dorobku osoby ubiegającej się o stopień doktora w naukach chemicznych.

Po przedstawieniu dorobku naukowego oraz streszczenia pracy, kandydatka w ciekawy i dostępny sposób wprowadza czytelnika w niezwykły świat chemii supramolekularnej. W następujących rozdziałach części literaturowej kandydatka gruntownie omawia czym są wiązania wodorowe oraz w konstruowaniu jakich architektur supramolekularnych są one wykorzystywane ze szczególnym uwzględnieniem struktur klatkowych/kapsułkowych oraz polimerowych, które stanowią przedmiot recenzowanej pracy. Pomimo przystępnego wykładu materiału, trudno mi jednak jest dostrzec różnicę pomiędzy klatkami a kapsułkami. Jest to na tyle istotne, iż jedna z tego typu struktur definiowana jako kapsuła została zsyntezowana i opisana w dalszej części pracy. W tym miejscu chciałbym także usłyszeć zdanie kandydatki na temat, gdzie leży granica pomiędzy zwykłym uporządkowaniem cząsteczek w kryształach połączonych oddziaływaniami niekowalencyjnymi a tym co jest ostatnio często określane mianem polimeru supramolekularnego? Nurtuje mnie również sformułowanie „oddziaływanie supramolekularne”. Czy jest jakaś różnica pomiędzy wspomnianym rodzajem oddziaływań a oddziaływaniami międzycząsteczkowymi? W części literaturowej zabrakło mi również osobnego rozdziału o wiązaniach koordynacyjnych, które obok wiązań wodorowych stanowią ważną część niniejszej rozprawy.

Opis badań własnych zaczyna się od streszczenia celu pracy oraz zasadności podjęcia danej tematyki badawczej. Następnie, przedstawiono strukturę najpierw zaprojektowanego i później zsyntezowanego przed kandydatką dwufunkcyjnego ligandu o symbolu L, zawierającego miejsce koordynacyjne dla jonów metali oraz aminową grupę o charakterze donorowym/akceptorowym dla powielania wiązań wodorowych. Powyższy ligand posłużył kandydatce jako blok budulcowy do wytwarzania struktur supramolekularnych. Struktura ligandu oraz jego skłonność ku polimeryzacji poprzez wiązania wodorowe zostały udowodnione poprzez użycie standardowych technik spektroskopowych oraz mikroskopowych. W tym miejscu nasuwa się następujące pytanie: czy

rzeczywiście w roztworze deuterowanych trichloroetyleny oraz DMSO (rys. 9, str. 33) znajduje się jednocześnie monomer z polimerem, czy może jest to mieszanina wyłącznie oligomerów o niższej masie cząsteczkowej? Czy w celu dodatkowej weryfikacji składu roztworu próbowano wykonać pomiary dynamicznego rozproszenia światła?

W kolejnej części kandydatka przedstawia wykorzystanie prekursora L w tworzeniu izomerycznych kompleksów z jonami żelaza(III). Niestety tylko jedna z dwóch możliwych form została zbadana przez kandydatkę w całości, wykazując zdolność do tworzenia uporządkowanych struktur w ciele stałym. Dzięki posiadaniu wolnej przestrzeni w sieci krystalicznej polimer ten wykazuje zwiększone właściwości absorpcyjne w porównaniu do nieskompleksowanego ligandu. Zostało to udowodnione poprzez wykonanie obliczeń wartości pola powierzchni właściwej. Identyczną strategię tworzenia polimerów koordynacyjnych kandydatka planowała również zastosować do jonów Pd(II). Jednak jedynym scharakteryzowanym produktem okazał się kompleks L z jonami srebra(I), które w lekkim nadmiarze stosowano *in situ* do wytworzenia rozpuszczalnej soli palladu. Moje pytanie do kandydatki jest następujące: czy powstały kompleks próbowano uzyskać z premedytacją, tj. w bezpośredniej reakcji heksafluoroantymonianu srebra z ligandem L, i czy powstające kompleksy Pd(II) próbowano scharakteryzować w inny sposób niż ESI-MS?

W drugiej części badań własnych kandydatka trochę zmienia temat, opisując otrzymanie cyklicznego dimeru powstającego na skutek wiązań wodorowych, posiadającego pokaźną wnękę, otoczoną dwoma cząsteczkami tetrafenyloetyleny, które we wstępnym założeniu, dzięki ograniczonej rotacji, miały wykazywać zwiększoną emisję wskutek tzw. efektu AIE. Niestety, pomimo nietuzinkowości otrzymanej architektury supramolekularnej, jedynym sposobem na pobudzenie do emisji okazał się jednak nie proces samoasocjacji wyjściowych bloków budulcowych w dobrze zdefiniowane struktury dimeryczne lecz tworzenie większych agregatów w roztworach wodnych. Ciekawe czy udało by się uzyskać planowany efekt poprzez umieszczenie wewnątrz otrzymanego dimeru płaskich cząsteczek aromatycznych umożliwiając tym samym rozpoznanie ostatnich poprzez zmiany w widmie emisji?

Ostatnia część pracy zawiera kopie artykułów, gdzie badania własne zostały opisane w bardzo szczegółowy sposób i dokładnie sprawdzone w procesie „peer review” przez recenzentów czasopism, w których zostały one opublikowane. Powyższy fakt znacznie zminimalizował ryzyko wystąpienia błędów merytorycznych w pracy doktorskiej, którą mam zaszczyt recenzować. Pomimo kilku drobnych uwag, wspomnianych powyżej, nie mam poważnych zastrzeżeń do strony zarówno edytorskiej jak i naukowej rozprawy. Praca została napisana prostym językiem umożliwiającym łatwe i przyjemne przestudiowanie oraz zrozumienie materiału. W tym miejscu szczególnie pragnę podkreślić wartość naukową pracy.

Opracowany ligand jest bardzo prosty w syntezie, jest multifunkcyjny i, oprócz już przedstawionych fascynujących struktur, może być w przyszłości wykorzystany do wytwarzania całego szeregu układów supramolekularnych. Podobny potencjał badawczy wykazuje również zaprezentowany w pracy makrocycliczny dimer, który dzięki posiadaniu luki hydrofobowej oraz własnościom fluorescencyjnym jest teoretycznie w stanie rozpoznawać wybrane cząsteczki węglowodorów aromatycznych. Zaproponowane architektury mogą być również przydatne do separacji gazów, co zostało już wstępnie zademonstrowano w pracy.

W mojej ocenie omawiana praca spełnia wszystkie warunki formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” – rozdział 2, art. 187 ust. 1-4. Zatem, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową rozprawy doktorskiej, rzetelność z którą ona została wykonana, oraz jej potencjalny wpływ na rozwój dziedziny, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Anny Brzechwy-Chodzyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, dnia 6 listopada 2023 roku



dr hab. Volodymyr Sashuk