



Prof. dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel. +48 22 2345737
Email: agnieszka.wozniak@pw.edu.pl

Warszawa, dn. 29 sierpnia 2024 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej

mgr Doroty Krystyny Stępień

pt.:

**„ROLA WIAZAŃ WODOROWYCH W WYBRANYCH KOMPLEKSACH
POCHODNYCH FLOROGLUCYNY I KWASÓW FENYLOBORONOWYCH”**

wykonanej
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Promotor: prof. dr hab. Michał Cyrański

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie metod otrzymywania oraz charakterystyka strukturalna kompleksów molekularnych pochodnych floroglucyny (1,3,5-trihydroksybenzen) i kwasów fenyloboronowych ze związkami o zróżnicowanej strukturze tj. pochodnymi bipirydyny, eterami koronowymi, aminokwasami oraz zasadami nukleinowymi. Oba wybrane przez Doktorantkę obiekty badań zawierają grupy hydroksylowe zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. Oddziaływania te mogą z kolei prowadzić do powstawania ciekawych układów supramolekularnych o odmiennych właściwościach fizykochemicznych w porównaniu do wyjściowych składników. Badania tego typu są przedmiotem zainteresowania inżynierii kryształów, zmierzającej m.in. do uzyskania nowych materiałów funkcjonalnych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Doroty Stępień została przygotowana w formie monografii o typowej dla tego typu opracowań strukturze, na którą składają się: (i) część teoretyczna, (ii) opis metodyki badań oraz (iii) omówienie uzyskanych wyników. Całość pracy została zwięźle podsumowana na stronach 248-259 dysertacji. Integralną część rozprawy stanowią stabelaryzowane dane strukturalne otrzymanych kompleksów wraz z parametrami pomiarów. W pracy umieszczono ponadto wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń oraz listę cytowanych odnośników literaturowych.

W części literaturowej swojej rozprawy doktorskiej, Pani mgr Dorota Stępień umiejętnie wprowadziła Czytelnika w podjętą tematykę. Kandydatka do tytułu doktora zacytowała 233 właściwie dobrane prace źródłowe. W tym fragmencie monografii Doktorantka krótko przedstawiła najważniejsze zagadnienia z zakresu chemii supramolekularnej oraz inżynierii krystalicznej. Szczególną uwagę poświęciła również rozważaniom dotyczącym definicji wiązania wodorowego, którego tworzenie się decyduje o powstawaniu badanych układów. Na dalszych stronach tej części pracy omówione zostało również znaczenie pochodnych floroglucyny i związków boru oraz charakterystyka ich znanych wcześniej struktur w fazie stałej.

W ramach realizacji niniejszej rozprawy Doktorantka otrzymała i szczegółowo przeanalizowała struktury krystaliczne szesnastu dwuskładnikowych kompleksów molekularnych floroglucyn oraz pięciu kompleksów kwasów fenyloboronowych z bipyrydynami. Listę otrzymanych układów poszerza sześć kompleksów molekularnych kwasów fenyloboronowych z *N*-tlenkami pirydyn oraz po dwa z zasadami nukleinowymi i proliną. Bogatą bibliotekę zbadanych układów uzupełnia sześć kompleksów pochodnych floroglucyny, eteru koronowego i aminokwasów bądź amoniaku oraz kilka układów wieloskładnikowych z kwasem bornym. Daje to łącznie pokaźną liczbę 61 otrzymanych i skrupulatnie przeanalizowanych struktur kokryształów.

Otrzymanie tych układów supramolekularnych było zadaniem niełatwym i wymagało starannego doboru odpowiednich warunków przeprowadzenia eksperymentów jak np.: metody krystalizacji „w jednej kropli” (opis na str. 83 rozprawy), ucierania z kroplą rozpuszczalnika czy też krystalizacji poprzez powolne odparowanie mieszaniny rozpuszczalników. W celu weryfikacji powstawania nowych form krystalicznych, Doktorantka posłużyła się techniką rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. W pozostałych przypadkach wykorzystwała technikę dyfrakcji promieni Roentgena na monokryształach.

W obliczu niepowodzeń w syntezie kompleksów kwasów fenyloboronowych z aminokwasami innymi niż prolina, Pani mgr Dorota Stępień postanowiła wykorzystać dodatkowo motyw eteru koronowego (18-korona-6). Dzięki temu zabiegowi, Doktorantka otrzymała 19 nowych trójskładnikowych kompleksów molekularnych. Ten rozdział rozprawy uważam za wyjątkowo wartościowy z punktu widzenia projektowania nowych układów krystalicznych. Analiza dostępnych w literaturze danych oraz dobór odpowiednich składników pozwolił Doktorantce na znaczne ograniczenie czynnika losowego i otrzymanie szeregu układów supramolekularnych nieopisanych wcześniej, powtarzalnych motywach strukturalnych. Dzięki wykorzystaniu eteru koronowego, Doktorantka uzyskała oddziaływanie jonu karboksylanowego aminokwasów z grupą boronową.

Adamczyk - Woźniak

Przeprowadzone badania pozwoliły również na stwierdzenie, że układy kwasów fenyloboronowych z N-tlenkami najczęściej krystalizują w postaci hydratów, podczas gdy analogiczne kokryształy z floroglucyną nie zawierają na ogół cząsteczek wody. Pani mgr Dorota Stępień potwierdziła ponadto tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy kwasami fenyloboronowymi a adeniną i cytozyną, co może zaowocować nowymi zastosowaniami związków boru. Część uzyskanych w ramach pracy doktorskiej wyników została już opublikowana w bardzo dobrym czasopiśmie (*Cryst. Growth & Desing*, 16, 12, 7037, 2016). Doktorantka jest jednym z autorów korespondencyjnych tej pracy. Pozostałe przedstawione w dysertacji wyniki badań są na tyle ważne i interesujące, że z pewnością wkrótce staną się podstawą kolejnych wartościowych publikacji naukowych.

Rozprawa doktorska została starannie przygotowana, a analiza jej treści nie nastręcza większych trudności. Na podkreślenie zasługuje fakt, że praca zawiera bardzo liczne, przejrzyste i starannie przygotowane ilustracje (303 rysunki), co jest niewątpliwie dużą zasługą Autorki i znacznie ułatwia lekturę opracowania. Z obowiązku recenzentki, poniżej przedstawiam listę drobnych niedociągnięć, które zauważyłam w czasie analizy pracy:

- 1) niewłaściwe określenie kwasu bornego pochodną kwasu boronowego (w streszczeniu),
- 2) usterki redakcyjne m.in.: (a) w spisie literatury (np. prof. Bartosz Zarychta (pozycja 46) został pozbawiony imienia; natomiast nazwisko recenzentki (pozycja 170) zapisano jako: Abramczyk-Woźniak); (b) „mapy powierzani”, zamiast „mapy powierzchni” (str. 122); (c) „promień jodowy” zamiast „jonowy”; (d) „jon patasu” zamiast „jon potasu”; (e) „eteru kornowego” zamiast „koronowego” (str. 222); (f) „kwasu browego” zamiast „borowego” (str. 212); (g) „grupa amidowa” zamiast „aminowa” (str. 246),
- 3) niewłaściwe określenie: „atomy niewodorowe” str. 181,
- 4) niefortunny tytuł tabel: „wartości wiązań wodorowych” - tabele 33-35 (str. 278 i dalsze),
- 5) niezacytowanie niektórych rysunków w tekście rozprawy (np. rys. 274),
- 6) brak daty dostępu w pozycji 7 odnośników literaturowych (baza on-line),
- 7) stwierdzenie „z mieszaniny krystalizacyjnej wytrącił się kwas benzoesowy, którego proton pochodził od kwasu fenyloboronowego” jest skrótem myślowym (str. 257).

Wymienione powyżej drobne niedoskonałości nie umniejszają mojej wysokiej oceny całości rozprawy doktorskiej p. mgr Doroty Stępień i nie wymagają komentarza Doktorantki. Chciałabym natomiast poprosić Doktorantkę o odniesienie się w czasie publicznej obrony do następujących kwestii:

- 1) Niezrozumiałe jest dla mnie określenie „podwójny heterodimer” na stronie 201, siódma linia od góry.
- 2) Zbyt daleko idące jest w moim przekonaniu stwierdzenie: „oddziaływania takie istnieją wroztworze”, wysnute na podstawie wyników badań przeprowadzonych w fazie stałej (str. 258). Określenie „mogą istnieć” byłoby bardziej odpowiednie.
- 3) Struktura przedstawiona na rysunku 203 jest bardzo ciekawa, aczkolwiek może budzić pewne kontrowersje. Kwasy fenyloboronowe powszechnie uznawane są bowiem za kwasy w ujęciu Lewisa. Jako takie, tworzą one aniony poprzez przyłączenie grupy hydroksylowej do atomu boru, zgodnie ze schematem na Rysunku 3 rozprawy doktorskiej. Utworzenie takiego anionu wiązałoby się jednak ze zmianą geometrii grupy boronowej, co sądząc z analizy Rysunku 203 faktycznie nie ma miejsca. Czy właśnie dlatego ostatecznie stwierdza się przedstawioną strukturę anionu, która wynikałaby z kwasowości związku boronowego w myśl teorii Broensteda?
- 4) W tekście rozprawy nie znalazłam opisu różnic w eksperymentach, w których z tych samych składników otrzymano odmienne struktury przedstawione odpowiednio na rysunkach 202b oraz 203. Czy oba te układy zostały uzyskane w tym samym eksperymencie?
- 5) Dlaczego na rysunku 203 uwidoczniłoby się te, a nie inne fragmenty eteru koronowego? Wydawać by się mogło, że w postulowanej strukturze soli jedna z cząsteczek eteru koronowego powinna znajdować się w pobliżu postulowanej grupy $-BOHO^-$.

Chciałabym podkreślić, że powyższe uwagi nie powinny być traktowane jak zarzuty, a raczej jako przejaw zainteresowania wynikami przeprowadzonych przez Doktorantkę badań naukowych.

Rozprawa doktorska Pani mgr Doroty Stępień ma niewątpliwie bardzo duże walory poznawcze i wysoką wartość merytoryczną. Świadczy to o szerokiej wiedzy, dużych umiejętnościach i dojrzałości naukowej Doktorantki. Praca zawiera również liczne elementy nowości naukowej. W związku z powyższym, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę więc o dopuszczenie Pani mgr Doroty Krystyny Stępień do publicznej dyskusji nad rozprawą oraz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Adamczyk-Woźniak

Prof. dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak