



**INSTYTUT CHEMII**  
**UNIwersytet Opolski**

Dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO  
Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej  
Ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Opole, 30.08.2024 r.

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Doroty Krystyny Stępień

"Rola wiązań wodorowych w wybranych kompleksach pochodnych  
floroglucyny i kwasów fenyloboronowych" - wykonanej pod kierunkiem  
prof. dra hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego na Wydziale Chemii  
Uniwersytetu Warszawskiego.

Podstawą formalną wykonania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne, prof. dra hab. Pawła Kuleszy z dnia 10 lipca 2024 roku, z prośbą o zrecenzowanie rozprawy doktorskiej mgr Doroty Stępień, pt. „Rola wiązań wodorowych w wybranych kompleksach pochodnych floroglucyny i kwasów fenyloboronowych”.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Doroty Stępień dotyczy analizy wiązań wodorowych oraz ich wpływu na architekturę kryształów kompleksów molekularnych pochodnych floroglucinoli oraz kwasów fenyloboronowych. Oba te układy molekularne zawierają w swej strukturze grupę hydroksylową, przez co mogą pełnić zarówno rolę donora jak i akceptora wiązania wodorowego. Oddziaływania międzycząsteczkowe tych układów badano w zaprojektowanych kokryształach z pochodnymi bipirydyny i ich N-tlenkami, eterami koronowymi, zasadami purynowymi i pirymidynowymi oraz aminokwasami. W sumie do badań wybrano 61 kokryształów. Projektowanie takich układów krystalicznych jest niezwykle ważne z punktu widzenia pozyskiwania nowych materiałów, ze względu na ich unikatowe

właściwości fizykochemiczne oraz możliwości uzyskania układów w fazie stałej, zawierających dobrze poznane związki aktywne, w otoczeniu innych prostych układów modyfikujących ich właściwości użytkowe.

W oparciu o zasoby bazy Web of Science z dnia 08.08.2024 roku, hasło „phenylboronic acid” występuje w roku 2023 prawie czterysta razy, i jest to dwukrotny wzrost w ciągu ostatnich 10-ciu lat. Podobnie słowo kluczowe „phloroglucinol” występuje prawie dwieście razy w roku 2023, i jest to również dwukrotny wzrost w ciągu ostatnich 10-ciu lat. Można zatem stwierdzić, że zarówno wybór tematyki badawczej, jak i układów chemicznych na bazie których przygotowano recenzowaną rozprawę doktorską, jest w pełni uzasadniony i mieszczący się w głównym nurcie aktualnie uprawianych kierunków badawczych w dyscyplinie nauk chemicznych. Należy też podkreślić, iż zespół kierowany przez prof. Cyrańskiego od wielu lat prowadzi badania struktur krystalicznych zawierających w swym składzie kwasy fenyloboronowe, odnotowując w tym obszarze badawczym bardzo wiele ważnych osiągnięć, które zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach naukowych oraz stanowiły lub stanowią tematykę badawczą przewodów doktorskich.

Recenzowana dysertacja posiada układ klasyczny i obejmuje 328 stron. Składa się na nią siedem rozdziałów: Wstęp, Część teoretyczna, Cele i metodyka pracy, Badania własne, Podsumowanie i wnioski końcowe, Dodatek oraz Spis cytowanej literatury (zawierający 233 pozycje bibliograficzne). W pracy znajduje się również streszczenie w języku angielskim, wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń, 276 rysunków (303 razem z dodatkiem ) i 15 tabel (44 razem z dodatkiem).

W części teoretycznej pracy Autorka zamieszcza omówienie zagadnień dotyczących chemii supramolekularnej, inżynierii krystalicznej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych będących głównym czynnikiem determinującym ułożenie cząsteczek w sieciach krystalicznych. Dodatkowo przytacza dane literaturowe dotyczące pochodnych floroglucinoli i kwasów boronowych, ze szczególnym uwzględnieniem ich cech strukturalnych, uzasadniając w ten sposób ich wybór jako układów bazowych do

otrzymywania kokryształów. W rozdziale tym zamieniłbym kolejność dwóch podrozdziałów, a mianowicie podrozdział zatytułowany „Chemia strukturalna związków boru” dałbym przed podrozdziałem omawiającym cechy strukturalne kwasów boronowych. W rozdziale tym, na rysunkach Autorka we wzorach strukturalnych atomy boru zaznacza kolorem zielonym, podczas gdy w strukturach cząsteczkowych zaznacza na żółto (w szczególności rys. 24). Ogólnie, należy przyznać, iż rozdział ten jest napisany w sposób zwięzły i stanowi dobre wprowadzenie w tematykę recenzowanej dysertacji.

W następnym rozdziale pracy Autorka zamieszcza główne cele i metodykę pracy. Jak już wspomniano we początkowej części recenzji, jako główne cele badawcze zaplanowano opracowanie metod otrzymywania oraz charakterystykę strukturalną kompleksów molekularnych zawierających pochodne floroglucyny i kwasów fenyloboronowych. Dodatkowo, również jako cel w pracy Autorka stawia sobie określenie syntonów molekularnych występujących w badanych kryształach, i na ich podstawie sformułowanie prawidłowości kierujących tworzeniem się kokryształów w tych układach molekularnych. Do realizacji tak postawionych zadań Autorka modyfikuje różne metody otrzymywania kokryształów, a do wyznaczenia ich struktury krystalicznej stosuje zarówno proszkową jak i monokrystaliczną dyfraktometrię rentgenowską. Dodatkowo stosuje obliczenia kwantowo-mechaniczne w celu uzyskania wartości energii oddziaływań występujących w wybranych strukturach krystalicznych. Dobór metod badawczych przez Autorkę uważam za właściwy i w pełni wystarczający do realizacji założonych celów.

W kolejnym rozdziale pracy, zatytułowanym Badania własne, Autorka zamieszcza opis oraz analizę strukturalną otrzymanych kokryształów. Każdą z prezentowanych w pracy struktur, Autorka omawia według tego samego algorytmu, co znacznie ułatwia czytelnikowi poznanie podobieństw oraz różnic występujących pomiędzy nimi. Na końcu prezentacji struktur określonej grupy kryształów, Autorka zamieszcza analizę ich map powierzchni Hirshfelda. W przypadku kryształów 18-korona-6/aminokwas/kwas fenyloboronowy, wyliczone również zostały energie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami tworzącymi strukturę krystaliczną. Obliczenia te wykonano z poprawką BSSE

używając funkcjonatu B3LYP z bazą funkcyjną 6-311+G(d,p), a do obliczeń użyto współrzędnych atomów z sieci krystalicznej bez optymalizacji ich geometrii w zastosowanej metodzie obliczeniowej. W tym miejscu można mieć wątpliwości co do użytego do obliczeń funkcjonatu oraz poziomu bazy, jak również braku optymalizacji geometrii oddziaływujących układów metodami kwantowo-mechanicznymi. Również budzi wątpliwości zamieszczenie wyliczonych wartości energii oddziaływań w Dodatku (Tabela 44), zamiast w rozdziale Badania własne. Dodatkowo, Autorka odnosi się do tych wartości dopiero w rozdziale Podsumowanie i wnioski końcowe. Dodatkowo, ze swej strony sugerowałbym, aby jeżeli to możliwe, do wyliczenia energii oddziaływań międzycząsteczkowych spróbować również zastosować parametry topologiczne funkcji rozkładu gęstości elektronowej w kryształach.

Do najważniejszych sukcesów i osiągnięć eksperymentalnych zawartych w rozprawie doktorskiej mgr Doroty Stępień zaliczyć należy: (i) określenie prawidłowości tworzenia się struktur krystalicznych badanych układów w tym także, z punktu widzenia obecności cząsteczek rozpuszczalnika w kryształach; (ii) analizę oddziaływań wodorowych między N-tlenkami, kwasami boronowymi i wodą, która wykazała, że N-tlenki pirydyny zachowują się jak typowe kosmotropy stabilizując rozbudowaną substrukturę cząsteczek wody w kryształach; (iii) wykorzystanie z sukcesem cząsteczek eteru koronowego do blokowania grupy amoniowej, co umożliwiło powstawanie oddziaływań między grupą boronową a grupą karboksylanową aminokwasu, jak również uzyskanie kompleksów kwasów boronowych z anionami kwasów karboksylowych; (iv) wykazanie na przykładzie wielu struktur krystalicznych, że kwasy fenyloboranowe mogą tworzyć wiązania wodorowe z zasadami nukleinowymi; (v) uzyskanie kryształów zawierających w swej strukturze nieznany dotychczas dianion fenyloboranowy.

Należy również podkreślić wysoki poziom i umiejętności edytorskie Autorki recenzowanej dysertacji, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek.

Dorobek naukowy mgr Doroty Stępień, również zasługuje na uznanie, na który składa się 13 publikacji naukowych w czasopismach o bardzo wysokim

współczynnika oddziaływania (IF), cytowanych 118 razy co daje  $h=6$  (dane z bazy Scopus z dnia 08.08.2024 r.). Zgromadzony przez Autorkę dorobek naukowy oceniam bardzo wysoko i uważam go w pełni za wystarczający do uzyskania stopnia doktora. Dlatego też stwierdzam, iż wyniki oraz wnioski zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane a mgr Dorota Stępień bardzo dobrze opanowała posługiwanie się nowoczesnymi technikami badawczymi i posiadała umiejętność sprawnego prowadzenia pracy naukowej wraz z wnikliwą analizą i interpretacją uzyskanych wyników.

Reasumując, mgr Dorota Stępień przedstawiła w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań w dyscyplinie nauk chemicznych, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Doroty Stępień spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz Rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku i wnoszę o dopuszczenie mgr Doroty Stępień do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Gjsmout