



**Politechnika Warszawska**  
Wydział Chemiczny

Warszawa, 21.11.2024 r.

**dr hab. inż. Artur Kasprzak**  
Katedra Chemii Organicznej,  
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,  
tel: 22 234 7373, e-mail: artur.kasprzak@pw.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Jurek**  
**pt. *Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów***

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Jurek została zrealizowana w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk pod opieką promotorską Pani prof. dr hab. Agnieszki Szumnej, wybitnej specjalistki z zakresu syntezy związków makrocyclicznych i makrocząsteczkowych, badania ich właściwości oraz zastosowania w obszarze rozpoznawania molekularnego. Badania przedstawione przez Doktorantkę w rozprawie doskonale wpisują się w nurt badawczy grupy prof. Szumnej i obejmują syntezę, charakterystykę spektroskopową oraz badania procesów rozpoznawania molekularnego nowych pochodnych rezorcyn[4]arenów zawierających szkielety benzimidazolowe o atrakcyjnych właściwościach luminescencyjnych.

Rozprawa została przygotowana w formie monotematycznego cyklu trzech publikacji naukowych, opatrzonej 80-stronicowym komentarzem, czyli tzw. przewodnika. Załączone są również oświadczenia Doktorantki i współautorów publikacji. Wyniki badań przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w latach 2023-2024 w trzech prestiżowych czasopismach chemicznych, to jest *Chemistry – A European Journal* (IF<sub>2023</sub> = 3,9, punkty MNiSW = 140), *Chemical Communications* (IF<sub>2024</sub> = 4,3<sup>1</sup>, punkty MNiSW = 200 pkt) oraz *Journal of Materials Chemistry C* (IF<sub>2023</sub> = 5,7, punkty MNiSW = 140 pkt). Fakt ten świadczy o bardzo wysokiej jakości uzyskanych wyników, co bardziej dokładnie omawiam poniżej. Są to jeszcze „młode” prace, ale jestem przekonany, że w najbliższych latach znajdą one szeroki odbiór w środowisku naukowym. We wszystkich pracach Doktorantka jest pierwszą Autorką. Jej istotny wkład w powstanie prac mogę zdecydowanie stwierdzić analizując dołączone do rozprawy oświadczenia współautorów oraz deklarowany wkład Doktorantki. Pani mgr Paulina Jurek prezentowała również opisane wyniki badań na międzynarodowej, rozpoznawalnej konferencji naukowej w USA poświęconej związkom

---

1 Podaję wartość tego wskaźnika na rok 2023.



## Politechnika Warszawska

### Wydział Chemiczny

makrocyklicznym. Zapewne wyniki prac były prezentowane na innych konferencjach naukowych, ale Doktorantka nie podała takiej informacji. Z chęcią zapoznałbym się również z życiorysem zawodowym i podsumowaniem dorobku Doktorantki.

Opis wyników badań własnych poprzedzony jest ponad trzydziestostronicowym przeglądem literatury. Ta część przewodnika stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika w chemię związków makrocyklicznych, metod ich syntezy, właściwości i zastosowania, ze szczególnym skupieniem na rezorcynarenach. Autorka dyskutuje również podstawowe pojęcia i zjawiska z zakresu fotofizyki oraz chemii supramolekularnej (Podrozdziały 6.1 i 6.2). Przegląd literatury jest opatrzony licznymi rysunkami ułatwiającymi zrozumienie prezentowanych treści. Dobór cytowanej literatury w tej części (sumarycznie 70 pozycji) jest bardzo trafny. Umieszczenie na koniec tego rozdziału krótkiego podsumowania (Podrozdział 6.4), wskazującego kierunki badań w ramach rozprawy, uważam za bardzo dobry pomysł. Stanowi on odpowiednie nawiązanie do wcześniejszego rozdziału 5, przedstawiającego cel i założenia prac badawczych Autorki.

W pierwszej części opisu wyników własnych (publikacja w *Chem. Eur. J.*) Autorka przedstawiła interesujące wyniki badań dotyczących syntezy, właściwości luminescencyjnych oraz zastosowania receptorowego benzimidazolowych pochodnych rezorcyn[4]arenów, potencjalnie wykazujących efekt wewnętrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT). Synteza docelowych związków makrocyklicznych była paroetapowa. Po otrzymaniu substratów metodami literaturowymi (badania macierzystej grupy badawczej) Pani mgr Jurek przeprowadziła reakcje kondensacji stosując w roli substratów aldehydowe pochodne rezorcyn[4]arenów oraz 1,2-fenylenodiaminę lub jej pochodne. Tym sposobem Doktorantka otrzymała związki makrocykliczne cechujące się obecnością (**1b**, **1d**, **1f**) lub brakiem (**1a**, **1c**, **1e**) mostków metylenowych pomiędzy grupami hydroksylowymi w szkielecie rezorcyn[4]arenu. Do sposobu przedstawienia w przewodniku opracowanych procedur syntetycznych nie mam większych zastrzeżeń. Dla każdego chemika zajmującego się preparatyką organiczną zrozumiałe jest, że pewne procesy, tym bardziej związane z syntezą tak specyficznej klasy związków jak pochodne makrocykliczne, wymagają wysokich umiejętności eksperymentatora oraz odpowiedniego planu retrosyntetycznego. Autorka zdecydowanie wykazała się tymi umiejętnościami. Pewien niedosyt powoduje tylko niska wydajność syntezy związku **1b** (27%). Z jednej strony, podziwiam osiągnięcia preparatywne Doktorantki z zakresu zdecydowanie nietrywialnych w syntezie pochodnych makrocyklicznych, z drugiej strony, nieco brakuje mi szerszej dyskusji na temat przeprowadzonych prób otrzymania związku **1b** (uzyskanych wyników przy zmianie warunków reakcji). Podejrzewam, że takowe znajdują się w notatkach laboratoryjnych i być może mgr Jurek będzie chętna się podzielić swoimi spostrzeżeniami w trakcie obrony. W pracy otrzymano również pochodne benzimidazoli (**2a-2l**) nie zawierające ugrupowań rezorcyn[4]arenowych. Te związki otrzymano w ramach planowanych porównawczych badań spektroskopowych. Badania właściwości



## Politechnika Warszawska

### Wydział Chemiczny

optycznych związków wskazały, że część pochodnych wykazuje efekt ESIPT a w przypadku niektórych pochodnych nie obserwowano tego efektu. Autorka konkluduje, że otrzymane pochodne rezorcyn[4]arenu charakteryzujące się brakiem mostków metylenowych wykazują efekt ESIPT. Przeprowadzono również przeglądowe badania kompleksowania kationów organicznych z użyciem otrzymanych pochodnych. Stwierdzono, że badane związki makrocykliczne oddziałują przede wszystkim z kationami tetraalkiloamoniowymi. Możliwa jest również detekcja kationów organicznych o znaczeniu biologicznym, np. acetylocholino. Badania zwieńczono obliczeniami kwantowo-mechanicznymi z zakresu teorii funkcjonału gęstości (DFT). Te rozważania, będące w zgodności z wynikami eksperymentów, pozwoliły zgłębić mechanizm generowania odpowiedzi optycznej wykazywanej przez opracowane receptory. Przedmiotowa publikacja uzyskała już trzy niezależne cytowania, co jest warte podkreślenia.

Druga część wyników własnych (publikacja w *Chem. Comm.*) jest skupiona na syntezie analogicznych benzimidazolowych pochodnych rezorcyn[4]arenów, zawierających tym razem grupy nitrowe lub karboksylowe w szkielecie benzimidazolowym. Synteza docelowych związków, podobnie jak w poprzedniej publikacji, polegała na przeprowadzeniu reakcji kondensacji pomiędzy pochodnymi rezorcyn[4]arenów zawierającymi grupy formylowe oraz odpowiednimi pochodnymi 1,2-fenyleneodiaminy. Autorka przeprowadziła również badania oddziaływań supramolekularnych pomiędzy otrzymanymi związkami i wybranymi anionami (bromkowymi, chlorkowymi, chloranowymi(VII) lub jodkowymi) w postaci soli tetrabutylamoniowych. Największa część tej dyskusji jest poświęcona innemu sposobowi wiązania anionu bromkowego i chlorkowego przez receptory. Mgr Jurek stwierdziła, że otrzymane związki makrocykliczne w różny sposób oddziałują z badanymi anionami, co zostało dodatkowo poparte badaniami kwantowo-mechanicznymi (DFT). Można ten fakt, oprócz niewątpliwych sukcesów syntetycznych, uznać za główne osiągnięcie przedstawione w publikacji. Jest ono bardzo istotne z punktu widzenia projektowania nowych receptorów bazujących na tego typu szkielecie makrocyklicznym. Co ciekawe, Autorka stwierdziła, że obecność grupy elektronoakceptorowej w górnej (benzimidazolowej) części rezorcyn[4]arenu oraz wprowadzenie mostków metylenowych w szkielecie makrocyklicznym ma korzystny wpływ na siłę wiązania anionów w dolnej części rezorcyn[4]arenu, to jest w części wiążącej. Jest to wynik nieoczywisty, gdyż na pierwszy rzut oka miejsce wiążące receptora jest znacznie oddalone od miejsca w cząsteczce poddanego modyfikacji. Warto zaznaczyć, że przedmiotowa publikacja ukazała się stosunkowo niedawno (marzec 2024) a jest już cytowana dwukrotnie (cytowania niezależne).

W trzeciej części opisu wyników własnych (publikacja w *J. Mat. Chem. C*) Doktorantka opisała wyniki badań związanych z otrzymaniem i właściwościami luminescencyjnymi matryc polimerowych zawierających pochodne rezorcyn[4]arenów. Celem, który przyświecał Doktorantce, było określenie potencjału aplikacyjnego syntezowanych związków makrocyklicznych



## Politechnika Warszawska

### Wydział Chemiczny

w projektowaniu luminescencyjnych koncentratorów słonecznych (LSC). Autorka wytwarzała matryce bazujące na poli(metakrylanie metylu) (PMMA) na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu w obecności benzylidazolowych pochodnych rezorcyn[4]arenów lub ich niemakrocyclicznych analogów. Mgr Jurek w tych badaniach korzystała zarówno z wcześniej syntezowanych pochodnych oraz nowo otrzymanych związków makrocyclicznych. Autorka stwierdziła, że immobilizacja w matrycy polimerowej pochodnych rezorcyn[4]arenów umożliwia występowanie zjawiska przeniesienia protonu między fragmentami benzimidazolowymi, co implikuje interesujące właściwości luminescencyjne takich materiałów. Mgr Jurek podkreśliła również inne zalety otrzymanych matryc, związane z ich przezroczystością i obserwowanymi dużymi przesunięciami Stokesa, co umożliwia stwierdzenie atrakcyjności proponowanego rozwiązania w kierunku konstrukcji nowych materiałów dedykowanych technologiom LSC. Badania porównawcze z użyciem związków niemakrocyclicznych wskazały na przewagę stosowania rezorcyn[4]arenów w takich materiałach. Zalety te Autorka jeszcze bardziej uwydatnia prezentując wyniki badań ze związkami **D-1e**, **L-1e**, **D-2e** oraz **L-2e**. Wymienione związki to amidowe pochodne rezorcyn[4]arenów, których synteza polegała na modyfikacji grup karboksylowych w „płaszczu” benzimidazolowym na zasadzie reakcji z pochodnymi fenyloalaniny w obecności karbodiimidu. Związki te zaprojektowano w taki sposób, aby powodować występowanie efektu ograniczenia rotacji na zasadzie tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy wprowadzonymi ugrupowaniami D-lub L-fenyloalaniny. Hipoteza badawcza okazała się słuszna, gdyż otrzymane związki w roztworze i w matrycy polimerowej charakteryzowały się wysokimi, jak na tę klasę związków, wydajnościami kwantowymi fluorescencji, odpowiednio 49% i 15%. Fakt ten powiązano z usztywnieniem struktury związanym z tendencją tych pochodnych do agregacji.

Materiał zawarty w pracy został już poddany recenzji w uznanych czasopismach naukowych. Nie mam uwag związanych z zawartością merytoryczną prac. Przedstawione wyniki charakteryzują się znaczną nowością naukową oraz wysoką jakością. Dyskusje merytoryczne zawarte w przewodniku stanowią dobry komentarz do publikacji. Mam parę pytań, które wynikają z ciekawości naukowej po lekturze wyników. W trakcie obrony prosiłbym Doktorantkę o ustosunkowanie się do poniższych kwestii.

1. Mając na uwadze sukcesy w zakresie syntezy substratów w reakcjach z udziałem mikrofal (np. S4, Rys. 34), ciekawi mnie czy Autorka próbowała zastosować to podejście preparatywne w syntezie wybranych związków docelowych lub ich substratów opisanych w pracy? Być może ten zabieg pozwoliłby na zwiększenie niskiej wydajności syntezy niektórych pochodnych, np. **1b** (27%).
2. Czy syntezy docelowych związków makrocyclicznych w warunkach optymalnych były przeprowadzane raz czy parokrotnie? Jeśli były syntezowane parokrotnie, to prosiłbym o komentarz w sprawie powtarzalności syntez.



## Politechnika Warszawska

### Wydział Chemiczny

3. Czy były podejmowane próby otrzymania kryształów syntezowanych związków makrocyclicznych i/lub ich kompleksów z anionami lub kationami? Jeśli tak, to jakie były ich efekty i na jakie trudności Doktorantka natrafiła w tych próbach?
4. *Pytanie dotyczy publikacji w Chem. Eur. J.* Jak Autorka tłumaczy brak występowania zjawiska ESIPT dla benzimidazolowych pochodnych rezorcyn[4]arenów zawierających mostki metylenowe w porównaniu z ich ESIPT-aktywnymi analogami charakteryzującymi się obecnością grup hydroksylowych? Pani mgr Jurek, z resztą słusznie, wskazuje na zależność związaną z mniejszymi przesunięciami Stokesa w widmach fluorescencji w przypadku tej pierwszej grupy związków. Co jest przyczyną tej zależności?
5. Czy w trakcie miareczkowań metodą  $^1\text{H}$  NMR z użyciem przedmiotowych rezorcyn[4]arenów modyfikowanych grupami benzimidazolowymi obserwowano zmianę w intensywności i/lub przesunięcie chemiczne sygnału pochodzącego od protonu grupy NH?
6. *Pytanie dotyczy publikacji w Chem. Comm.* Czy w trakcie miareczkowań metodą  $^1\text{H}$  NMR z użyciem związku **5** lub **8** obserwowano zmianę w intensywności i/lub przesunięcie chemiczne sygnału pochodzącego od protonu grupy karboksylowej? Dodatkowo, czy rozważano możliwe występowanie wiązań wodorowych z udziałem grup karboksylowych i/lub wpływu tego zjawiska na właściwości receptorowe związku?
7. *Pytanie dotyczy publikacji w Chem. Comm.* Z chęcią usłyszałbym szersze uzasadnienie przeprowadzenia badań receptorowych z użyciem tych czterech konkretnych anionów. Czy, mając na uwadze komercyjną dostępność licznych soli tetrabutylamoniumowych o zadowalającej czystości, rozważano testy porównawcze z użyciem innych anionów?
8. *Pytanie dotyczy publikacji w J. Mat. Chem. C.* Czy, w nawiązaniu do hipotez i obserwacji zawartych na str. 81 rozprawy, jest możliwe powiązanie wartości promienia hydrodynamicznego cząstek w roztworze oszacowanej metodą  $^1\text{H}$  DOSY NMR<sup>2</sup> z przewidywaną większą tendencją do agregacji pochodnych amidowych w porównaniu z ich analogami zawierającymi grupy karboksylowe? Kontynuując myśl, czy były przeprowadzane badania agregacji tych związków makrocyclicznych innymi metodami, takimi jak na przykład dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) lub mikroskopia elektronowa (np. SEM lub TEM).

Praca jest bardzo czytelna. Na pochwałę zasługuje staranne przygotowanie rysunków oraz schematów reakcji, nierzadko dość wymagających mając na uwadze specyficzną budowę badanych związków. W ramach tego aspektu pracy mam dwa drobne spostrzeżenia. Po pierwsze, myślę, że podanie wydajności reakcji na schematach mogłoby jeszcze bardziej zwiększyć ich

---

<sup>2</sup> Nie znalazłem informacji na temat szczegółów wyznaczenia tych wartości, ale zakładam, że ten parametr został oszacowany na podstawie równania Stokesa-Einsteina.



## Politechnika Warszawska

### Wydział Chemiczny

informatywność. Po drugie, podawanie na niektórych schematach dwukrotne wzorów identycznych podstawników w mojej ocenie nie jest konieczne. Na przykład na Rys. 31 wzory podstawników oznaczonych R i R'' oraz R' i R''' są identyczne, a w przedmiotowej publikacji na analogicznym rysunku (*Figure 1c* tamże) wzory są pokazane jednokrotnie. Oczywiście, są to technalia.

Obok zdecydowanie pozytywnego odbioru zawartości merytorycznej rozprawy oraz prezentowanych w niej rysunków, niestety, tekst sprawia wrażenie nie do końca dopracowanego. Świadczyć mogą o tym względnie liczne niedociągnięcia edycyjne i językowe, spośród których można wymienić poniższe.

- Konstruowanie zbyt długich zdań wielokrotnie złożonych, co utrudnia lekturę tekstu. W przypadku prezentowania przeglądowych wyników badań syntetycznych, spektroskopowych, receptorowych i obliczeniowych, w moim odczuciu, korzystniejsze byłoby budowanie krótszych zdań precyzyjnie opisujących dane zagadnienie.
- Stosowanie pewnych skrótów myślowych i kolokwializmów, np. „(...)Et<sub>3</sub>N jest za słabą zasadą na deprotonację.” (str. 60), „(...)związki makrocykliczne D-1e, L-1e i D-2e, L-2e, które zawierały cztery podstawniki będące amidami L- lub D-feniloalaniny.” (str. 81), „problematiczny do syntezy” i „przedłużanie czasu reakcji” (oba cytaty ze str. 57), „dzięki obecności ograniczającego środowiska” (str. 84).
- Niekiedy zdania są zakończone nie do końca precyzyjnymi konkluzjami, np. fragment streszczenia (nieprecyzyjne określenia są podkreślone): „Celem przeprowadzonych badań była synteza i badanie nowych makrocyklicznych związków luminescencyjnych, w których fragment luminescencyjny jest wrażliwy na zmiany otoczenia chemicznego oraz zintegrowany z fragmentem receptorowym, co powinno zapewnić efektywną komunikację. Hipoteza badawcza zakładała, że taka konstrukcja sensora może zapewnić duże, selektywne i łatwo detektowalne zmiany luminescencji oraz w odpowiedzi na rozpoznanie analitu.”
- Niekiedy, pewne części wielopanelowych rysunków, takich jak na przykład Rys. 35 lub Rys. 37, są pozostawione bez komentarza lub są opatrzone szczątkową notą. Doktorantka postawiła sobie za cel zaprezentowanie jak największej porcji danych na rysunkach prezentowanych w przewodniku. Decyzja ta wymaga, jednakże, zapewnienia w tekście dodatkowej dyskusji w celu wyjaśnienia zawartości prezentowanej na danej części rysunku. W mojej ocenie, zaprezentowanie w przewodnikach wybranych (najważniejszych) części takich rysunków z publikacji zapewniłoby lepszy odbiór prezentowanych wyników.
- Analizując oświadczenia Doktorantki oraz współautorów, zdaję sobie sprawę, że nie odpowiadała ona za przeprowadzanie obliczeń DFT, natomiast, w opisie niektórych rysunków (np. Rys. 37) zabrakło informacji co do użytego funkcjonatu oraz bazy.



## Politechnika Warszawska

### Wydział Chemiczny

- Niekonsekwentne stosowanie skrótów, np. raz Autorka używa pełnej nazwy chemicznej, np. „bromkiem tetrabutyloamoniowym” (np. str. 68) a w przypadku innych soli tetrabutyloamoniowych skrótu, np. „But<sub>4</sub>NBr” (np. str. 67).
- Niekonsekwentne (lub z błędem) oznaczanie spektroskopii absorpcyjnej UV-vis, np. „UV-VIS” (str. 59), „UV-Vi” (Str. 60), „UV-Vis” (str. 77).
- Konsekwentne, niestety błędne, stosowanie symbolu „łącznika” (-) w miejsce symbolu „minus” (-) w przypadku wartości ujemnych.
- Wielkości fizyczne (np. stałe asocjacji,  $K_a$ ) nie są oznaczane kursywą.
- Drobnie błędy edycyjne, np. „-NO<sub>2</sub>” (str. 71), „PMMA-2b.” (str. 80).
- Rozpoczynanie zdań od takich słów jak „Ponieważ” (str. 60), „Dlatego” (str. 74) lub „Aby” (str. 77).

Powyższe niedociągnięcia edycyjne i językowe nie wpływają na moją wysoką ocenę rozprawy oraz przedstawionych w niej wyników.

W mojej ocenie przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Jurek spełnia wszystkie wymogi zwyczajowe i te wynikające z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Mając na uwadze efektywną syntezę benzimidazolowych pochodnych rezorcyn[4]arenów, przeglądowe badania ich właściwości optycznych i receptorowych, wyniki przedstawione w pracy stanowią oryginalne rozwiązanie problemu badawczego, w szczególności w zakresie projektowania nowych receptorów zawierających szkielet rezorcyn[4]arenowy. Autorka wykazała się również samodzielnością prowadzenia badań naukowych a lektura rozprawy potwierdza, że ma ona wymaganą wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauki chemiczne. Z tego powodu, **wnioskuje o dopuszczenie mgr. Pauliny Jurek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**