



Warszawa, 29.11.2024

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Dominiki Załubiniak

pt. „Synteza i właściwości kompleksotwórcze receptorów soli bazujących na kwasie 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowym”

Praca doktorska mgr Załubiniak wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierownictwem dr. hab. Piotra Piątka. Grupa dr. hab. Piątka wykorzystuje szerokie doświadczenie lidera w chemii supramolekularnej anionów, które jest skierowane w stronę receptorów soli, czyli związków wykorzystującymi możliwości jedoczesnego wiązania kationów i anionów.

Wybór tematyki i jej nowatorstwo. Receptory soli, tzw. receptory dwufunkcyjne, mają wiele praktycznych zalet w porównaniu do receptorów monofunkcyjnych, szczególnie w procesach ekstrakcyjnych, ponieważ, ze względu na balans ładunku, ekstrakcja zawsze obejmuje przeniesienie pary jonowej i to właśnie brak wiązania przeciw jonu może stanowić główną przeszkodę w efektywnym procesie ekstrakcji. Doktorantka wyraźnie eksponuje te zalety w części literaturowej. Podkreśla jednak również wyzwania związane konstrukcją tych receptorów, głównie wynikające z faktu, że miejsca wiążące receptorów dwufunkcyjnych mają przeciwne charakterystyki elektrostatyczne. Dlatego są one wzajemnie komplementarne i często wykazują tendencję do agregacji, która może niwelować właściwości wiążące. Aby temu zapobiec, niezmiernie ważne jest zaprojektowanie odpowiedniego łącznika rozdzielającego te miejsca, który z jednej strony uniemożliwiłby ich wzajemne oddziaływanie, a z drugiej pozwalał na utworzenie korzystnych oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy związanymi jonami. Praca doktorska mgr Załubiniak jest poświęcająca badaniom nad właśnie tym zagadnieniem, co uważam za jak najbardziej uzasadnione z naukowego punktu widzenia. Doktorantka zdefiniowała szczegółowy cel pracy, jako badania nad wykorzystaniem kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego jako nowego typu łącznika spinającego dwie funkcje receptora.

Forma i zawartość pracy. Zaprezentowana rozprawa ma strukturę tzw. pełnej pracy i standardowy układ jej odpowiadający, obejmujący część literaturową, badania własne i część eksperymentalną.

Cześć literaturowa (50 stron) zawiera informacje dotyczące wykorzystania amidów kwasu kwadratowego jako receptorów anionów zarówno w układach jedno naj i dwufunkcyjnych. Omawia



receptory siarczanów i zalety receptorów dwufunkcyjnych, szczególnie w procesach ekstrakcji z fazy wodnej. Dyskutowanych wątków części literaturowej jest dużo, ale dzięki temu można zrozumieć specyfikę tematyki – zarówno dotychczasowe osiągnięcia jak i ciągle obecne w niej wyzwania.

W części badań własnych Doktorantka zaprezentowała syntezę 7 nowych receptorów dwufunkcyjnych, zawierających różne fragmenty wiążące aniony (pochodne kwasu kwadratowego oraz pochodne mocznika), kationy (różne wersje eterów koronowych) oraz drobne modyfikacje długości i sztywności łącznika. Elementem łączącym zaprojektowane receptory w spójną tematycznie całość jest fragment zwornikowy – tryfunkcyjny kwas 2,2-*bis*(hydroksymetylo)propionowy. Wszystkie syntezy receptorów były wieloetapowe. Następnie Doktorantka scharakteryzowała wszystkie receptory pod kątem wiązania par jonowych. Wykonane eksperymenty wymagały wykonania dużej ilości miareczkowań w ściśle zaplanowanych warunkach, które pozwalały na ocenę efektów kooperatywnych. Wyniki tych eksperymentów były następnie analizowane zarówno jakościowo (ocena, które z elementów strukturalnych są istotne) jak i jakościowo (w formie stałych trwałości). W ostatnich etapach pracy zostały wykonane eksperymenty ekstrakcyjne ciało stałe- ciecz oraz ciecz-ciecz.

Oceniając dane opisane w części badań własnych stwierdzam, że ilość zgromadzonego materiału odpowiada standardom przyjętym dla prac doktorskich. Zdaję sobie również sprawę z tego, że przeprowadzonych eksperymentów było zapewne znacznie więcej (nawet sama optymalizacja warunków miareczkowania wymaga kilku podejść). Uzyskane rezultaty spełniają zatem również standardy jeśli chodzi o nowatorstwo. Autorka uzyskała i scharakteryzowała nowe dwufunkcyjne receptory zdolne do wiązania soli nawet w wymagających warunkach wodno-organicznych oraz posiadające dość nieoczywisty profil selektywności w stosunku do anionów siarczanowych. Co więcej, Autorka uzyskała kilka nietrywialnych rezultatów, które niewątpliwie są bardzo interesujące naukowo, np. zaskakujący i niemonotoniczny wzrost stałych trwałości wraz ze zwiększającą się zawartością wody w układzie DMSO/woda. Zaciekała mnie również obserwacja, dotycząca wytrącania się soli podczas miareczkowania w niektórych układach – wydawać by się mogło, że podczas miareczkowania roztwór titranta jest rozcieńczany, zatem nie powinien się wytrącać. Czy Autorka mogłaby skomentować ten fakt? Ciekawa jestem również, czy były przeprowadzane badania samoasocjacji receptora/ów, szczególnie w acetonitrylu?

Nie mam uwag merytorycznych co do zaplanowania i wykonania eksperymentów oraz do dyskusji ich wyników. Jednakże, muszę przyznać, że niektóre konkluzje musiałam przyjąć „na wiarę”, ponieważ mam spore zastrzeżenia co do sposobu zamieszczenia danych w pracy, a raczej braku ich zamieszczenia. Część eksperymentalna pracy jest bardzo uboga. Jest to 15 stron, obejmujących głównie opis syntezy receptorów oraz ogólny opis procedury miareczkowania. Charakterystyka analityczna receptorów jest minimalna (brakuje, np. widm HR MS oraz jakiegokolwiek dowodu czystości). Brakowało mi również dokładnego opisu eksperymentów wykorzystujących mieszane sole. Biorąc pod uwagę ograniczoną rozpuszczalność, szczegółowy opis przygotowania próbek jest kluczowy dla powtarzalności wyników. W Tabelach prezentowanych przez Doktorantkę również



brakuje opisów warunków eksperymentalnych, a legendy nie zawsze są jednoznaczne (np. legenda NaBr niekoniecznie oznacza miareczkowanie solą NaBr). Ponadto, z tego co wiem, wykorzystywana przez Doktorantkę do badań sól $(TBA)_2SO_4$ nie jest handlowo dostępna, a jej przygotowanie w czystości odpowiedniej do miareczkowania nie jest łatwe. Chętnie usłyszałabym, jak tak kluczowa sól była przygotowywana i jak była oznaczana jej czystość. Najbardziej jednak brakowało mi zamieszczenia kluczowych danych z eksperymentów miareczkowań oraz parametrów statystycznych dopasowania krzywych (błąd dopasowania i analiza wizualna rozkładu błędów). Dlatego, na rysunkach zawierających punkty eksperymentalne, chętnie zobaczyłabym dopasowane krzywe zamiast połączeń punktów (w pracy tylko na dwóch rysunkach zamieszczone są dopasowane krzywe). Przy każdej z raportowanych wartości stałych kompleksowania warto byłoby podać błąd dopasowania. Wiem, że program BindFit raportuje te dane oraz generuje link do odpowiednich obliczeń. Mimo, że nie wątpiłam, że konkluzje zostały wyciągnięte poprawnie, z obowiązku recenzenckiego, poprosiłam Doktorantkę o dostęp do tych danych, które Doktorantka w bardzo dobrze opracowanej formie dostarczyła, Dlatego, po analizie tych danych, mogę stwierdzić, że dane zostały zanalizowane rzetelnie i potwierdzają konkluzje przedstawione w rozprawie.

Od strony edytorskiej, praca jest na akceptowalnym poziomie, który umożliwia zrozumienie założeń, argumentów i konkluzji. Wyraźnie nosi jednak znamiona dużego pośpiechu, w którym zapewne została przygotowana. Błędy typu literówek (np. powszechnie występująca w pracy „izotermia”), numeracji związków czy też błędy interpunkcyjne i gramatyczne są dość liczne. Mimo tego, nie miałam wątpliwości co do zawartości merytorycznej, dlatego jestem skłonna zaakceptować aktualną formę pracy.

W pracy nie znalazłam informacji na temat dorobku publikacyjnego Doktorantki, ani tego, jakie z wyników przedstawionych w pracy zostały już opublikowane. Jak sprawdziłam w bazie danych WoS, Doktorantka jest współautorką 5 publikacji (w tym w 2 jest pierwszą autorką), co jest naprawdę dobrym wynikiem. Chętnie usłyszałabym komentarz dotyczący statusu publikacyjnego wyników zawartych w rozprawie.

Konkluzja. Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr Załubiniak spełnia wymogi dotyczące stopnia doktora nauk chemicznych. Doktorantka wykazała się odpowiednim przygotowaniem merytorycznym, wykonała obszerną pracę eksperymentalną oraz przeanalizowała dane. Uzyskała wyniki wnoszące istotny wkład w rozwój dziedziny naukowej. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego

Agnieszka Szumna

Agnieszka Szumna