



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
PANA MGRA DAWIDA LICHOSYTA
p.t. „POCHODNE AZULENU JAKO BLOKI BUDULCOWE W KONSTRUKCJI
SELEKTYWNYCH RECEPTORÓW ANIONÓW”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora Prof. dr hab. Janusza Jurczaka

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgra Dawida Lichosyta jest pismo dra Piotra Lipkowskiego, Zastępcy Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk z dnia 10 maja 2018 roku (SSD-445-4/2018)

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra Dawida Lichosyta, pt. „Pochodne azulenu jako bloki budulcowe w konstrukcji selektywnych receptorów anionów” stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii, doskonale wpisuje się w trendy jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki - chemii supramolekularnej. Profesor Janusz Jurczak jest światowym pionierem w poszukiwaniu makrocyklicznych receptorów anionów (pierwsze prace Jego zespołu na ten temat cytowane są ponad 150 razy każda), a oceniana przeze mnie praca znacznie poszerza badania w tym zakresie.

Autor przedstawił cel swojej dysertacji w rozdziale pierwszym pt. „Założenia i cel pracy”, rozpoczynając od opisanie historii „wielopokoleniowych”, czasami wręcz nieoczekiwanych badań nad rozpoznaniem anionów przez zaprojektowane i otrzymane w Zespole Profesora Janusza Jurczaka makrocykliczne i acykliczne receptory. Doktorant tłumaczy powód zainteresowania azulenem, który oferuje unikalną strukturę aromatyczną będącą połączeniem dwóch skondensowanych pierścieni pięcio- i siedmioczłonowego, ponadto ten blok budulcowy może działać jako sensor optyczny. Pan mgr Dawid Lichosyt precyzuje cel swojej dysertacji jakim jest ustalenie zależności między strukturą modelowych ligandów a ich zdolnością do rozpoznawania anionów. Realizacja zamierzonego zadania polega na zaprojektowaniu nowej klasy receptorów zawierających azulen, opracowaniu łatwej metody ich syntezy oraz ocenie ich właściwości kompleksotwórczych w stosunku do wybranych anionów. Autor napisał: „Istotne dla rozwoju fundamentalnej wiedzy o procesach kompleksowania anionów są prace ewaluujące właściwości relatywnie prostych, modelowych receptorów”, czytając to zdanie od razu usłyszałam Prof. Jean-Marie Lehna,

który mówi iż w chemii absolutnym priorytetem jest prostota układów modelowych i ta zbieżność bardzo mnie ujęła.

Część literaturowa pracy składająca się z wprowadzenia, sześciu rozdziałów oraz podsumowania (22 strony) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (106 pozycji). Na początku tej części pracy Doktorant opisał szereg Hofmeistera. Następnie podał kryteria doboru omówionych receptorów i badanych anionów. Autor poświęcił również uwagę amidowym receptorom acyklicznym i ich swobodzie konformacyjnej oraz receptorom makrocyklicznym zawierającym pierścienie benzenu, pirydyny i pirolu śledząc dotychczasowe wyniki badań korelacji cech strukturalnych i selektywności. Doktorant opisuje również przykłady kryptandów i niedomkniętych kryptandów z ramieniem lariatowym jako receptorów anionów. Bardzo spodobała mi się konkluzja w podsumowaniu obejmująca pięć wskazówek pomagających w projektowaniu receptorów selektywnych na posiadający ogromne znaczenie biologiczne, anion chlorkowy. Muszę przyznać, że jako czytelnik czuję się w pełni usatysfakcjonowana treścią eseju literaturowego napisanego jasnym i zwięzłym językiem przez Pana mgra Dawida Lichosyta.

Autor ocenianej dysertacji prezentuje holistyczne podejście do swojej pracy naukowej. Pierwszym etapem badawczym pracy doktorskiej było właściwe zaprojektowanie receptora o wysokim powinowactwie anionowym opierające się na analizie przeprowadzonych już badań i wykorzystaniu donorów wiązania wodorowego wkomponowanych w dobrze zdefiniowane bloki budulcowe. Zaprojektowane receptory zawierają w swojej budowie azulen, pięć z nich jest makrocyklicznych i dwa acykliczne. Można zaobserwować, że Doktorant to pozytywnie niespokojny wiecznie szukający młody badacz, ale z precyzyjnym klarownym planem działania przedstawionym w pięciu aspektach: analiza retrosyntetyczna, synteza, badania strukturalne, ewaluacja właściwości kompleksotwórczych w roztworze (wykorzystując metody organoleptyczne niosące potencjał aplikacyjny, spektroskopię UV-Vis oraz miareczkowanie pod kontrolą ^1H NMR) i podsumowanie uzyskanych wyników.

W rozdziale pracy „Podsumowanie i Wnioski” Autor koncentruje się na przedstawieniu osiągnięć, które wyrażają się przede wszystkim znaczącymi elementami nowości naukowej, do których zaliczam:

- 1) określenie wpływu geometrii miejsca wiążącego oraz preorganizacji konformacyjnej receptorów na powinowactwo do anionów
- 2) syntezę receptorów makrocyklicznych 1 i 2 wykazujących wysoce atrakcyjne właściwości sensoryczne umożliwiające organoleptyczną detekcję anionów fosforanowych w polarnych rozpuszczalnikach obrazujące ich potencjał aplikacyjny

Odzwierciedleniem nowości naukowej i efektywności sformułowanych w dysertacji zadań są dwie publikacje uzyskanych wyników w prestiżowym czasopiśmie, jakim jest *Chemistry – A European Journal*. Doktorant jest również współautorem sześciu artykułów naukowych w renomowanych wydawnictwach, m.in. w *Organic&Biomolecular Chemistry*, *Pure Appl. Chem.* i *The Journal of Organic Chemistry*. Jego prace naukowe były cytowane 194 razy (znaczący udział ma publikacja z *Chemical Society Reviews* z 2011 roku -156 cytowań), indeks Hirscha $h=4$.

W części eksperymentalnej pracy Autor zamieścił szczegółową metodykę badań: dokładnie przedstawił pełną charakterystykę stosowanych odczynników, opisał warunki przeprowadzonych syntez, zamieścił wyniki badania właściwości kompleksujących wybranych receptorów techniką miareczkowania kontrolowaną spektroskopią protonowego rezonansu jądowego NMR odpowiednich receptorów z modelowymi anionami w DMSO z dodatkiem wody jako rozpuszczalnika oraz wyznaczenia stałych kompleksowania uzyskanych kompleksów, ponadto zmiany w widmach absorpcyjnych oraz scharakteryzował metodę rozwiązania otrzymanych monokryształów i zamieścił tabele z danymi krystalograficznymi struktur uzyskanych kryształów i fragmenty widm ROESY NMR receptorów 1 i 2. Część doświadczalną rozprawy stanowią 54 strony rzetelnie opisanych eksperymentów. Mój podziw wzbudza gargantuiczna liczba przeprowadzonych eksperymentów.

Z obowiązku recenzenta chciałabym podkreślić, że temat przedłożonej do recenzji pracy, jej założenia jak i realizację oceniam bardzo pozytywnie. Korektę pracy Pan mgr Dawid Lichosyt wykonał bardzo starannie. Logiczny styl napisanej dysertacji nadaje pracy naukowego charakteru, ale niestety nie oddaje w pełni trudu i ogromu pracy włożonej w przygotowanie ocenianej rozprawy doktorskiej. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej chemii



supramolekularnej. Autor interpretując wyniki badań obrał konsekwentnie najprostszą drogę zmierzającą do identyfikacji imponującej liczby nowych receptorów makrocyclicznych (1,2,5,6,7), acyklicznych (3,4) i ich kompleksów z anionami (diwodorofosforanowymi, chlorkowymi, benzoesowymi, bromkowymi). Pozostaje mi zatem tylko uznać Pana mgra Dawida Lichosyta za niezwykle doświadczonego chemika, gdyż czytając pracę ma się wrażenie, że przykłada On głębokie znaczenie do możliwie najpełniejszego zrozumienia badanych procesów. Jestem też pod ogromnym wrażeniem najwyższej jakości strony edytorskiej dysertacji.

Na podkreślenie zasługuje aktywność Doktoranta w pozyskiwaniu stypendiów naukowych i projektów badawczych. Pan mgr Dawid Lichosyt jest laureatem pierwszej edycji elitarnego „Diamentowego Grantu” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz beneficjentem projektu ETIUDA z Narodowego Centrum Nauki.

Mój wielki zachwyt nad osiągnięciami Pana mgra Dawida Lichosyta właściwie nie powinien być dla mnie zaskoczeniem, gdyż pracę doktorską wykonywał On w najlepszym laboratorium chemii supramolekularnej w Polsce u uznanego specjalisty i autorytetu jakim jest Pan Profesor Janusz Jurczak, którego bezprecedensowe osiągnięcia naukowe są wysoko cenione przez światową społeczność naukową. Moim zdaniem praca doktorska, której ocena sprawiła mi niezmierną przyjemność, zasługuje na wyróżnienie, gdyż wzbogaca w znaczny sposób wiedzę o zastosowaniu receptorów organicznych w procesach rozpoznawania anionów. Wiem jednak, że Rada Naukowa Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie nie przyznaje wyróżnień rozprawom doktorskim wykonywanym dłużej niż 4 lata. Pan mgr Dawid Lichosyt ukończył dysertację po tym terminie, zatem mój wniosek o wyróżnienie nie będzie brany pod uwagę, ze swej strony chciałabym jednak dodać, iż zakres, poziom i bezsprzeczne znaczenie wykonanych badań dla chemii supramolekularnej znacznie przekraczają zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim oraz podkreślają niekwestionowaną aktywność naukową Doktoranta. Uważam, że intensywny rozwój nauki na światowym poziomie jest uzależniony od takich osobowości.

Dziękuję Wysokiej Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk za zaszczyt bycia recenzentem omawianej pracy.



Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 2018.05.25