



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej
Organicznej i Petrochemii

dr hab. inż.
Tomasz Krawczyk
prof. PŚ

Gliwice, 24.07.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Olszewskiej

*Badanie steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym
z wykorzystaniem metod spektroskopowych i obliczeniowych*

Promotor: dr hab. Tomasz Runka, prof. PP

Recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej dr. hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP, znak DF-63/62/2025 z dnia 4 czerwca 2025 r. zgodnie ze stosowną uchwałą Rady Dyscypliny.

WSTĘPNA OCENA TEMATYKI PRACY

Podjęta tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w szerszy trend dotyczący badań nad maszynami molekularnymi, którego waga została doceniona przez przyznanie Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w roku 2016 (Ben Feringa, Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart za zaprojektowanie i syntezę maszyn molekularnych). Jednym z typów takich maszyn są żyroskopy molekularne, które z kolei są kluczowym elementem kryształów amfidynamicznych. Te ostatnie są ciekawą klasą materiałów, które łączą sztywną, uporządkowaną strukturę kryształu z elementami molekularnymi zdolnymi do kontrolowanego ruchu, takiego jak rotacja lub oscylacja, wewnątrz kryształu. Materiały te wykazują więc zarówno właściwości statyczne (amfi-), jak i dynamiczne. Jednym z pionierów badań nad kryształami amfidynamicznymi jest Miguel A. Garcia-Garibay, który ukuł ten termin około 2005 roku. Jego badania z tego okresu koncentrowały się na osadzaniu rotorów molekularnych i innych elementów dynamicznych w ciałach stałych o strukturze krystalicznej w celu uzyskania kontrolowanego ruchu. Kryształy amfidynamiczne niosą ze sobą ogromny potencjał w zaawansowanych zastosowaniach, przede wszystkim w elektronice molekularnej, optoelektronice czy nanotechnologii. Potencjalne zastosowania obejmują również diagnostykę medyczną. Właściwości tych materiałów wymagają opracowania i doskonalenia technik umożliwiających ich charakterystykę. Z tego punktu widzenia przedstawiona praca doktorska doskonale wpisuje się w ważny i aktualny trend z pogranicza chemii, fizyki i inżynierii materiałowej.

CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Cel pracy nie został wyraźnie sprecyzowany. Na stronie 101 podano jedynie, że „przedmiotem tej pracy jest przeprowadzenie badania grupy 15 związków (2, 3, 5-12, 3D-7D) stanowiących kandydatów na żyroskopy molekularne”. Można więc przyjąć, że praca miała mieć charakter eksploracyjny. Potwierdza to zakres wykonanych badań obejmujący określenie wpływu budowy i konformacji statora oraz jego modyfikacji (mostkowanie, podstawienie, miejsce przyłączenia osi) na położenie pasm w widmach oscylacyjnych, dynamikę molekularną i właściwości dielektryczne żyroskopów w stanie stałym i w roztworze. W ten sposób dokonano systematycznego

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Tomasz Krawczyk
ul. Krzywoustego 4, pok. 316, 44-100 Gliwice
+48 32 237 28 77
tomasz.krawczyk@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



powiązania struktury wybranych żyroskopów molekularnych na bazie steroidów zawierających rotator 1,4-dietynylofenylenowy z ich widmami (głównie Ramana). Ponieważ spektroskopia Ramana jest jednym z ważniejszych narzędzi w badaniach kryształów amfidynamicznych należy uznać takie podejście za zasadne. Niemniej jednak autorka nie podjęła się uzasadnienia wyboru metody oraz porównania jej z innymi metodami wykorzystywanymi dla tego rodzaju materiałów (np. XRD, NMR ciała stałego, DSC, AFM) szczególnie w kontekście natury informacji jakie różne metody mogą dostarczyć czy w kontekście ich efektywności (kosztów, czasu analiz, sposobu przygotowania próbek itd.). Nie podano także ogólnego uzasadnienia prowadzonych badań w kontekście potencjalnych zastosowań badanych żyroskopów czy też w kontekście rozwoju samych metod spektroskopowych.

Nowość i oryginalność badań opiera się głównie na zastosowaniu spektroskopii Ramana do analizy nowej klasy żyroskopów molekularnych. Jako punkt wyjścia wykorzystano wcześniejsze doniesienia potwierdzające przydatność tej metody w badaniu układów o właściwościach statycznych i dynamicznych. Systematyczne podejście autorki pozwoliło na uzyskanie nowej wiedzy o zależnościach między strukturą a właściwościami tych związków oraz o możliwościach aplikacyjnych spektroskopii Ramana w tym przypadku. Walory poznawcze pracy zostały istotnie wzmocnione przez wykorzystanie komplementarnych metod spektroskopowych oraz obliczeniowych.

STRUKTURA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Olszewskiej została przedstawiona na 254 stronach formatu A4. Tekst podzielono na 6 głównych rozdziałów i uzupełniono o spisy: treści, skrótów, rysunków, wykresów, tabel oraz bibliografię i suplement z dodatkowymi tabelami. Praca zawiera też wkładkę A3 z zestawieniem wzorów strukturalnych badanych żyroskopów. Ogólny układ pracy jest zgodny ze standardami akademickimi chociaż nie zastosowano wyraźnego podziału na część literaturową, omówienie wyników i część doświadczalną. Przegląd literatury obejmuje 3 początkowe rozdziały, w których autorka omawia kolejno najważniejsze pojęcia związane z tematem pracy (Wprowadzenie), następnie przechodzi do omówienia szczegółowego zagadnienia żyroskopów molekularnych (Rozdział 2) oraz do charakterystyki stosowanych metod fizykochemicznych (Rozdział 3 – Metody pomiarowe). Omówienie wyników stanowią rozdziały 4 i 5, w których zdefiniowano 15 substancji, które były przedmiotem badań a następnie omówiono kolejno jaki wpływ ma budowa badanych żyroskopów na obserwowane widma. Pracę podsumowano w rozdziale 6 przedstawiając najważniejsze obserwacje i wnioski. W pracy nie ma klasycznej części eksperymentalnej, tak więc informacje o sposobie wykonywania pomiarów, stosowanej aparaturze oraz metodyce obliczeń są rozrzucone w tekście np. stosowaną aparaturę omówiono razem z podstawami fizycznymi (rozdział 3.1.2). Takie podejście utrudnia nieco dotarcie do odpowiednich informacji. Poza tym struktura pracy jest klarowna, a przejścia pomiędzy rozdziałami są logiczne i dobrze umotywowane. Poszczególne rozdziały rozwijają się konsekwentnie – od tła teoretycznego po prezentację wyników i ich analizę. Nie stwierdzono zbędnych powtórzeń ani nieuzasadnionych przeskoków tematycznych, co świadczy o dobrej organizacji materiału.

W pracy zawarto liczne elementy graficzne (rysunki struktur molekularnych, widma spektroskopowe, wykresy oraz tabele z wynikami). Ich liczba jest odpowiednia, a jakość graficzna bardzo dobra. Ilustracje są czytelne, konsekwentnie oznaczone i właściwie zintegrowane z treścią.

Pod względem językowym, styl pracy jest poprawny – wypowiedzi są spójne, logiczne i zrozumiałe. Terminologia naukowa została zastosowana konsekwentnie, a język jest precyzyjny i adekwatny do charakteru pracy. Nie odnotowano istotnych błędów językowych ani stylistycznych. Redakcja tekstu, układ graficzny oraz skład edytorski stoją na wysokim poziomie i nie budzą zastrzeżeń.

MERYTORYCZNA OCENA ROZPRAWY

Analiza i ocena przeglądu literatury

Przegląd literatury jest udany, spójny i wszechstronny, obejmując zarówno podstawy teoretyczne, jak i zaawansowane aspekty projektowania maszyn molekularnych. Autorka w przystępny, momentami popularyzujący sposób prezentuje wybrane zagadnienia, co zwiększa czytelność pracy. Przykładowo, interesujące jest pokazanie analogii między żyroskopami klasycznymi a molekularnymi, co nie tylko uzasadnia stosowaną terminologię, ale

także klarownie ilustruje podstawy projektowania tych układów. Wysoka jakość przeglądu świadczy o głębokim zrozumieniu tematu, systematycznej analizie istniejących badań oraz krytycznym doborze źródeł. Skutecznie zidentyfikowano luki w dotychczasowych badaniach, co wzmacnia merytoryczną wartość pracy. Bibliografia, licząca 171 pozycji, jest starannie dobrana i obejmuje głównie oryginalne publikacje naukowe oraz książki. Zdecydowana większość źródeł (ok. 85%) pochodzi z ostatnich 25 lat, co odzwierciedla aktualność tematyki i aktywność renomowanych zespołów badawczych. Cytowane są prace uznanych autorytetów, takich jak M.A. Garcia-Garibay, J.A. Gladysz, R. Santillan, B.L. Feringa, J.F. Stoddart i N. Farfán. Około 10% pozycji to klasyczne prace z lat 1970–1999, dotyczące m.in. spektroskopii w podczerwieni, Ramana i teorii funkcjonału gęstości (DFT), a 5% to pionierskie publikacje sprzed 1930 roku, autorstwa m.in. Ramana, Smekala czy Brillouina. Takie podejście jest raczej nietypowe w naukach chemicznych, ale ukazuje powiązanie współczesnych badań z klasycznymi odkryciami.

Słabszą stroną przeglądu jest ograniczone omówienie praktycznych zastosowań maszyn molekularnych, takich jak żyroskopy molekularne czy kryształy amfidynamiczne, w dziedzinach takich jak sensory czy nanoaktuatory. Włączenie tych aspektów mogłoby wzbogacić pracę o perspektywę aplikacyjną i podkreślić znaczenie dalszych badań. Drobnym uchybieniem jest sporadyczne odwoływanie się do literatury wtórnej, np. słownika łacińskiego ([76]), które w kontekście naukowym pracy wydaje się nieistotne. Dla zapewnienia przejrzystości i zgodności z zasadami cytowania wymagane byłoby numerowanie bibliografii w kolejności cytowania. W pracy bibliografia ma przypadkową kolejność np. pierwsza cytowana praca jest na pozycji nr 128.

Ocena metodologii badań

Z punktu widzenia metodologii badań praca została bardzo dobrze zrealizowana i opisana. Zastosowano zasadniczo systematyczne podejście polegające na rejestracji serii standardowych widm Ramana w różnych punktach próbki, rejestrację widm spolaryzowanych dla różnych orientacji kryształitów, przypisaniu poszczególnych pasm do odpowiednich drgań oraz przeprowadzeniu analizy uzyskanych wyników. Polegała ona na znalezieniu odpowiednich zależności funkcyjnych czy też powiązaniu wyników z budową chemiczną danego żyroskopu czy strukturą kryształu. Dla lepszego zrozumienia budowy i właściwości badanych związków zarejestrowano w wybranych przypadkach widma Ramana w funkcji temperatury, widma UV i ECD w roztworze oraz widma IR. Dokonano też symulacji widm metodami obliczeniowymi DFT i porównano z wynikami eksperymentów oraz prowadzono badania właściwości dielektrycznych. Schemat ten zastosowano dla żyroskopów o różnej budowie pokazując efekt deuterowania, fluorowania w rotatorze oraz efekt budowy statora. W sumie przebadano 15 różnych substancji co pozwoliło na wyciągnięcie wniosków dotyczących konformacji i dynamiki molekularnej badanych związków zależnie od struktury oraz jak te właściwości powiązane są z widmami. Należy podkreślić bardzo duży wkład pracy w interpretację wyników, staranne przygotowanie wykresów i tabel oraz sprawne posługiwanie się technikami statystycznej analizy danych. Wnioskowanie jest logiczne a wyniki są klarownie prezentowane oraz konfrontowane z wynikami innych autorów co dobrze świadczy zarówno o znajomości literatury przedmiotu jak i dobrym warsztacie badawczym autorki. Ten aspekt pracy nie budzi zastrzeżeń.

Ocena znaczenia praktycznego i naukowego wyników

Wyniki przedstawione w pracy mają przede wszystkim charakter poznawczy i skupiają się na lepszym zrozumieniu właściwości fizycznych wybranych żyroskopów molekularnych. Choć uzyskane dane są interesujące i mogą mieć wartość dla specjalistów z zakresu chemii fizycznej i spektroskopii, nie doprowadziły do sformułowania przełomowych wniosków ani do wytyczania nowych kierunków badań w dziedzinie maszyn molekularnych na przykład w zakresie projektowania struktur żyroskopów. Wynika to z faktu, że analizy miały głównie charakter eksploracyjny i nie były oparte na precyzyjnie określonych hipotezach. Mimo to, zastosowanie metod spektroskopowych, zwłaszcza spektroskopii Ramana w systematycznych badaniach nad steroidowymi żyroskopami molekularnymi należy uznać za wartościowy wkład, który poszerza aktualną wiedzę i ukazuje potencjał wykorzystania tych technik w badaniach interdyscyplinarnych z pogranicza chemii i fizyki.

Z punktu widzenia praktycznego, znaczenie uzyskanych wyników pozostaje ograniczone. Możliwości aplikacyjne, takie jak zastosowanie badanych struktur w sensorach i materiałach funkcjonalnych zostały jedynie zasygnalizowane i nie zostały rozwinięte w sposób pogłębiony. Wartościowe byłoby także sformułowanie wniosków dotyczących ograniczeń stosowanych metod spektroskopowych w badaniach kryształów amfidynamicznych. Rozszerzenie tych aspektów, mogłoby znacząco zwiększyć wartość rozprawy oraz jej znaczenie dla szerszego grona odbiorców.

GLÓWNE OSIĄGNIĘCIA

Praca wnosi wkład w rozwój wiedzy o steroidowych żyroskopach molekularnych pokazując, w jaki sposób subtelne zmiany strukturalne wpływają na ich właściwości spektroskopowe, co ma znaczenie zarówno poznawcze, jak i potencjalnie aplikacyjne (np. w obszarze materiałów funkcjonalnych). Do głównych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

- wykazanie, że sposób połączenia rotatora ze statorami istotnie wpływa na położenie i kształt pasm $\nu_{(C=C)}$ oraz $\nu_{(C-C)}$ w widmach Ramana, co pozwala na wnioskowanie o lokalnym środowisku osi rotacji;
- stwierdzenie, że usztywnienie geometrii cząsteczki poprzez spięcie statorów w pozycji C3–C3' stabilizuje konformację, lecz jednocześnie ogranicza swobodę ruchu rotacyjnego;
- udokumentowanie, że podstawienia w obrębie pierścienia rotatora prowadzą do wyraźnych zmian konformacyjnych i spektroskopowych, co umożliwia pośrednią ocenę orientacji molekularnej i stopnia uporządkowania w fazie krystalicznej;
- wykorzystanie analizy polaryzacyjnych widm Ramana do określenia orientacji cząsteczek w kryształach, potwierdzenia krystaliczności oraz oceny deformacji i ułożenia pierścienia rotatora względem osi rotacji;
- określenie preferowanej konformacji w roztworze na podstawie badań VCD i ECD, wspartych obliczeniami DFT, co dostarcza informacji o stabilności konformacyjnej badanych układów;
- obserwację niskiej przewodności zmiennoprądowej, wskazującej na brak dynamicznych przełączeń rotacyjnych w warunkach pomiarowych, co ma istotne znaczenie przy ocenie potencjału funkcjonalnego analizowanych związków;
- integrację wyników eksperymentalnych z obliczeniami DFT (w tym TDDFT i PCM) w celu potwierdzenia widm Ramana, IR, VCD i ECD oraz identyfikacji stabilnych konformerów w roztworze i fazie stałej;
- wykazanie, że pozycja i rodzaj grup karbonylowych w statorze istotnie wpływa na pozycję pasm $\nu_{(C=O)}$ w widmach, co dostarcza dodatkowych informacji strukturalnych.

UWAGI KRYTYCZNE

Praca została przygotowana z bardzo dużą starannością edytorską a nieliczne drobne uchybienia mają głównie charakter stylistyczny.

Na stronie 179 pojawia się sformułowanie „w przypadku podstawienia fluorowego”. Właściwsza byłaby forma „w przypadku podstawienia fluorem”. Podobnie, na stronie 67 użyto zwrotu „warunków tranzykcji pomiędzy...”, który stanowi zbędne zapożyczenie z języka angielskiego. Lepszym odpowiednikiem byłoby „warunków przejść” lub „przemian”, w zależności od kontekstu.

Na stronie 129 użyto określenia „pozioma strzałka anotowana gwiazdkami”, będącego kalką językową. W polskich tekstach naukowych wystarczające byłoby sformułowanie: „strzałka oznaczona gwiazdkami” lub „strzałka z gwiazdkami”. Takie sformułowanie jest bardziej naturalne.

Pewne niekonsekwencje pojawiają się w szyku wyrazów, np. wyrażenie „mestranolowymi statorami” (str. 66 i 67) lepiej zastąpić szykiem z rzeczownikiem na pierwszym miejscu – „statorami mestranolowymi”. W języku polskim przymiotniki pochodzące od nazw własnych lub związków chemicznych najczęściej umieszczane są po rzeczowniku, także w stylu naukowym.

Na stronie 74: „względem siebie any równoległe” – powinno być „antyrównoległe”. Z kolei na stronie 80 słowo „opary” powinno zostać zastąpione przez „gazy”, jako bardziej adekwatne w kontekście opisu stanów skupienia.

Autorka stosuje jednostkę „kcal”, która nie należy do układu SI. W pracy naukowej, zwłaszcza z pogranicza chemii fizycznej, warto rozważyć stosowanie jednostek układu SI (np. kJ/mol), co zwiększa zgodność z aktualnymi standardami publikacyjnymi.

Na marginesie można wskazać pojedynczą nieścisłość w rozmieszczeniu treści: wykres 5.30 znajduje się przed nagłówkiem podrozdziału 5.3.2. Poprawne byłoby jego umieszczenie bezpośrednio po odpowiednim wprowadzeniu tekstowym.

PYTANIA

- 1) Zagadnienia aplikacyjne, takie jak wykorzystanie żyroskopów molekularnych w sensorach, zostały omówione pobieżnie. Czy autorka rozważała sformułowanie wstępnych założeń dotyczących projektowania struktur żyroskopów molekularnych, uwzględniających pożądane właściwości dynamiczne dla konkretnych zastosowań praktycznych?
- 2) Jakie właściwości dynamiczne żyroskopów molekularnych są kluczowe dla ich potencjalnych zastosowań, i czy można je zweryfikować za pomocą metod spektroskopowych użytych w pracy? Na przykład, autorka wskazała, że częstotliwość dwukrotnych przeskoków wykraczała poza zakres pomiarowy – jakie alternatywne metody mogłyby być odpowiednie do analizy takich właściwości?
- 3) Czy w pracy w pełni wykorzystano potencjał spektroskopii Ramana do charakterystyki badanych układów molekularnych, zwłaszcza w odniesieniu do potencjalnych zastosowań w nanotechnologii, sensorach lub materiałach funkcjonalnych? Jakie nowe możliwości badawcze może otworzyć zastosowanie zaawansowanych technik np. TERS?
- 4) W pracy odnotowano niską przewodność zmiennoprądową w fazie stałej, co wskazuje na brak makroskopowo wykrywalnej rotacji rotatora. Ten fakt wart jest skonfrontowania z możliwymi przyczynami np. zbyt niskim momentem dipolowym rotatora, nieskorelowaną rotacją w kryształach, faktycznym brakiem rotacji czy technicznymi ograniczeniami czułości pomiaru. Który z tych czynników wydaje się najbardziej prawdopodobny w świetle pozostałych danych przedstawionych w pracy?

OCENA OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Pani mgr inż. Karolina Olszewska jest współautorką trzech publikacji naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR, o łącznym współczynniku wpływu (Impact Factor) wynoszącym 9,8. Wszystkie te prace dotyczą bezpośrednio tematyki rozprawy doktorskiej i zostały opublikowane w wysoko cenionych czasopiśmie, takich jak *Chemistry – A European Journal*, *Journal of Physical Chemistry B* oraz *Spectrochimica Acta Part A*. Są to publikacje wieloautorskie, w których doktorantka figuruje jako pierwszy autor w dwóch przypadkach, a w jednej jako drugi (po promotorze), co jednoznacznie wskazuje na jej istotny wkład w ich powstanie. Publikacje ukazały się w latach 2019–2024 i do tej pory doczekały się zaledwie trzech niezależnych cytowań. Należy to uznać za wynik umiarkowany, zwłaszcza biorąc pod uwagę kilkuletni okres aktywności publikacyjnej. Ponadto doktorantka jest współautorką pięciu rozdziałów w monografiach wydanych przez krajowe wydawnictwa oraz aktywnie uczestniczyła w czterech konferencjach naukowych, prezentując dwa postery oraz dwa wystąpienia ustne. Dodatkowo jest

współautorką dziesięciu innych prezentacji konferencyjnych. Całościowy dorobek naukowy można określić jako przeciętny pod względem liczby publikacji i cytowań, choć istotny jest fakt publikowania w czasopismach o wysokiej randze i międzynarodowym zasięgu.

WNIOSEK KOŃCOWY

Przekazaną do recenzji rozprawę oceniam pozytywnie. Praca przedstawia oryginalne i wartościowe elementy naukowe w zakresie charakterystyki maszyn molekularnych metodami spektroskopowymi. Istotne elementy pracy zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Zarówno zakres podjętych badań, sposób ich przeprowadzenia, jak i analiza uzyskanych wyników oraz sformułowane wnioski świadczą o posiadanej wiedzy teoretycznej oraz o solidnym przygotowaniu mgr inż. Karoliny Olszewskiej do samodzielnej pracy naukowej.

Podsumowując, uważam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Olszewskiej spełnia wszystkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim, wymienione w artykułach 186 i 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami) - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Olszewskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.



Signed by / Podpisano
przez:

Tomasz Jacek
Krawczyk
Politechnika Śląska

Date / Data: 2025-07-
24 11:48