



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8034; e-mail: alina@uwb.edu.pl

dr hab. Alina T. Dubis, prof. UWB
Uniwersytet w Białymstoku
Wydział Chemii



Białystok, 2025-07-10

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Olszewskiej, zatytułowanej

**„Badanie steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym
z wykorzystaniem metod spektroskopowych i obliczeniowych”
przygotowanej pod kierunkiem naukowym dr hab. Tomasza Runka, prof. PP**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w ramach Studiów doktoranckich prowadzonych przez Politechnikę Poznańską w Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem naukowym dr hab. Tomasza Runka, prof. PP, specjalisty z zakresu badań materiałów i inżynierii kwantowej.

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Olszewskiej jest opracowaniem obszernym, obejmującym 254 stron. Rozprawa została przygotowana według klasycznego schematu i składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, części literaturowej składającej się z trzech podrozdziałów przedstawiających przegląd literaturowy będący wprowadzeniem do tematu żyroskopów molekularnych, metod pomiarowych, oraz wyników oryginalnych badań, które autorka zawarła w pięciu podrozdziałach. Rozdział pracy „Badania” rozpoczyna się od zdefiniowania przedmiotu badań i metodyki pracy a pracę kończy podsumowanie, wnioski, spis rysunków, wykresów i tabel oraz bibliografia stanowiąca 171 pozycji literaturowych oraz suplement obejmujący 10 tabel i jeden rysunek. W tym miejscu trzeba zaznaczyć, że rozdział 4 pracy stanowiący charakterystykę badanych związków doktorantka mogła zatytułować *Cel pracy*, w którym zwyczajowo podaje się cel podjętych badań oraz zaplanowane etapy badawcze. Byłoby to dużym ułatwieniem w poruszaniu się po tak obszernym opracowaniu.

Pani mgr inż. Karolina Olszewska jest autorem trzech publikacji naukowych w czasopismach recenzowanych, które obejmują tematykę prezentowaną w rozprawie doktorskiej. Prace te zostały opublikowane w latach 2018-2024 w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak *Spectrochimica Acta A*, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *The Journal of Physical Chemistry B* oraz *Chemistry – A European Journal*. Na podkreślenie zasługuje fakt, że doktorantka jest pierwszym autorem dwóch prac pochodzących z 2020 i 2024 roku. Doktorantka jest również współautorką pięciu rozdziałów w *monografiach Science and industry – challenges and opportunities* oraz *Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*.

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom spektroskopowym i dielektrycznym 15 związków organicznych o potencjalnych właściwościach żyroskopów molekularnych. Badane związki zbudowane są ze satorów steroidowych połączonych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym lub jego analogami, które zostały wprowadzone w różne pozycje (C-12-C12'; C17-C17'; C3-C3') satorów. Jako substancję odniesienia zaproponowano steroidowy dimer acykliczny nieposiadający rotatora w formie pierścienia aromatycznego. Doktorantka zaplanowała zbadanie wpływu budowy przestrzennej satorów i wpływu podstawników w pierścieniu aromatycznym rotatorów na widma oscylacyjne, dynamikę molekularną oraz właściwości dielektryczne badanych związków.



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8034; e-mail: alina@uwb.edu.pl

W części literaturowej, podzielonej na trzy podrozdziały, Pani Karolina Olszewska dokonał charakterystyki żyroskopów makroskopowych i molekularnych. Doktorantka zwróciła uwagę na budowę takich związków posiadających oś rotacji (posiadających odpowiednią symetrię) i składających się z rotującego rdzenia oraz części nieruchomej tak zwanych satorów. Ważnym aspektem, który naukowcy biorą pod uwagę projektując funkcjonalne molekuly żyroskopowe jest zdolność molekuly do wykonywania ukierunkowanej rotacji, która jest możliwa gdy molekula posiada moment dipolowy. Wówczas zewnętrzny potencjał może dostarczyć molekule energię powodującą zaplanowaną rotację. Ze względu na fakt, że wprowadzenie do rotatora podstawnika nadającego moment dipolowy, powoduje złamanie symetrii molekuly, Doktorantka zaproponowała wprowadzenie grup nieznacznie zmieniających symetrię cząsteczek takich jak atomy fluoru i deuteru.

Doktorantka w kolejnych podrozdziałach części teoretycznej omówiła szczegółowo prace badawcze dotyczące otrzymania funkcjonalnych żyroskopów molekularnych, prowadzone przez trzy wiodące grupy badawcze. Dotyczyły one badań nad tak zwanymi substancjami amfidynamicznymi o przestrajalnych właściwościach oraz związkami wykazującymi rotację w fazie ciekłej. Jeden z podrozdziałów części teoretycznej pracy doktorantka poświęciła badaniom nad żyroskopami molekularnymi ze satorami steroidowymi, których początki datują się na 2010 rok. Doktorantka zwróciła szczególną uwagę na prace dotyczące cząsteczek ze satorami 1,4-dietylenofenyłowymi przyłączonymi w pozycjach C17 cząsteczki steroidu (satora) przedstawiając dane literaturowe w czytelnej stabelizowanej formie. Zwróciła uwagę na wbudowanie cząsteczek rozpuszczalnika do sieci krystalicznej żyroskopów steroidowych skutkujących tworzeniem się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych sator-rozpuszczalnik oraz sator-sator. Ponadto doktorantka odniosła się również do pracy z 2013 roku, w której autorzy badali konformacje żyroskopów molekularne z rotatorem fluoroaromatycznym.

W kolejnym podrozdziale części teoretycznej doktorantka zwróciła uwagę na prace nad żyroskopami ze satorami steroidowymi połączonymi mostkiem pomiędzy atomami węgla C3-C3', które to połączenie miało na celu zapobieżenie zmianom konformacyjnym satorów. W kolejnym podrozdziale części teoretycznej autorka omówiła rotor molekularny ze satorami, których prekursorem była cząsteczka steroidu botogeniny a rotatorem grupa 1,4-dietynylofenylenowa-d4. Ten ciekawy materiał wykazywał zależną od temperatury rotację, która odbywała się skokowo pomiędzy dwiema pozycjami. Następnym podrozdziale części teoretycznej doktorantka przytoczyła prace, w których zastosowano inne rotatory o niższej barierze rotacyjnej niż grupa 1,4-dietynylofenylenowa.

W ostatnim podrozdziale przeglądu literaturowego dotyczącego badań nad żyroskopami steroidowymi Pani Karolina Olszewska dokonał przeglądu stosowanych w pracy metod instrumentalnych takich jak spektroskopia Ramana, spektroskopia IR wraz omówieniem technik pomiarowych takich jak pomiary z przystawką kątową, pomiary temperaturowe, czy pomiary odbiciowe ATR-FTIR. Również omówione zostały podstawy teoretyczne metod spektroskopowych wykorzystujących zjawisko dichroizmu kołowego VCD, ECD i zakres zastosowań spektroskopii impedancyjnej.

Ciekawi mnie opinia doktorantki o tym jakie są możliwości badania dynamiki rotatorów aromatycznych z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym, szczególnie przy pomocy rezonansu deuterowego. Dane literaturowe (np. Katarzyna Trzeciak-Karlikowska, Wiadomości Chemiczne 2012, 66, 9-10) wskazują, że analiza kształtu linii rezonansowych ^2H NMR dostarcza informacji o rodzajach ruchu w wybranych fragmentach cząsteczki a także o częstotliwości rotacji. Czy doktorantka planuje kontynuację badań nad rotatorami aromatycznymi?

Szkoda, że w części literaturowej pracy nie znalazło się odniesienie i komentarz do artykułu prof. Marka Potrzebowskiego z *Crystal Growth and Design*, 2020, 20, 2202-2216, dotyczącej badania dynamiki żyroskopów steroidowych z rotatorem 1,4-dietynylo-2,3-difluorofenylenowym w ciele stałym.

Podsumowując moją ocenę Części teoretycznej, mogę stwierdzić, że została ona przygotowana logicznie i starannie, co świadczy o dobrej znajomości aktualnego stanu wiedzy dotyczącego projektowania i badań żyroskopów molekularnych w tym żyroskopów ze satorami bazującymi na elementach steroidowych. Dobre



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8034; e-mail: alina@uwb.edu.pl

rozeznanie literaturowe oraz zaproponowana tematyka podjętych badań wskazuje, że Doktorantka bardzo dobrze przygotował się do prowadzenia prac eksperymentalnych i osiągnięcia założonych celów badawczych pracy.

Celem pracy Pani Karoliny Olszewskiej była analiza spektroskopowa czternastu steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowymi oraz rotatorem modyfikowanym poprzez wprowadzenie podstawników takich jak deuter bądź fluor. Analiza spektroskopowa miała na celu wytypowaniu potencjalnych układów które będą mogły służyć do stworzenia funkcjonalnego kryształu amfidynamicznego.

W części eksperymentalnej dysertacji doktorantka przedstawiła opis 14 związków będących kandydatami na steroidowe żyroskopy molekularne wskazując, że ich synteza została przeprowadzona na Wydziale Chemii UwB. Poddane analizie spektroskopowej związki różniły się rodzajem podstawników wprowadzonych do pierścienia aromatycznego rotatorów oraz pozycją przyłączenia rotatora do steroidowych satorów. Również zastosowane statory różniły się obecnością grup funkcyjnych w pierścieniu steroidowym. Doktorantka w rozdziale 4 pracy „Charakterystyka badanych związków” nakreśliła zadania badawcze, które zaplanowała w celu realizacji postawionego celu pracy.

Ze względu na fakt, że badane przez doktorantkę żyroskopy steroidowe zbudowane są z rotatora 1,4-dietynylofenylenowego, to na bazie obliczeń teoretycznych, zostały dokładnie zinterpretowane poszczególne mody oscylacyjne układów aromatycznych. W dalszej części pracy doktorantka przeprowadził badania widm Ramana jak również badania w świetle spolaryzowanym dimeru acyklicznego bez rotatora, który służyły jak materiał odniesienia w dalszej analizie spektroskopowej badanych związków. Doktorantka przeprowadziła badania konformacji przyjmowanej przez statory i jej wpływu na obraz widm Ramana, scharakteryzowała drgania oscylacyjne grupy estrowej znajdującej się w strukturze satora, bazując na danych literaturowych.

Ponadto doktorantka przeprowadziła analizę żyroskopów cyklicznych spiętych mostkami w pozycji C3-C3' satorów oraz acyklicznych z rotatorem przyłączonym w pozycji C12-C12' satora. Dodatkowo rotatory zostały zmodyfikowane, w porównaniu z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym, poprzez zastąpienie deuterem atomów wodoru w pierścieniu aromatycznym rotatora otrzymując związki deuterowane 3D i 4D. Wcześniejsza praca z 2016 (DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00726) roku nad pochodnymi niedeuterowanymi przy wykorzystaniu CP/MAS NMR jak anizotropia przesunięcia ^{13}C i sprzężenie dipolarne ^1H - ^{13}C pokazały że cyklizacja satorów w niewielki sposób wpływała na rotację rotatora, która odbywała się w zakresie kilohercowych częstości. Jedynie bariera rotacyjna była różna w obu przypadkach. Prace doktorantki nad związkiem 4D pokazały, że molekuly w cieple stałym są ściśle upakowane co może być powodem utrudniającym rotację rotatora 1,4-dietynylofenylenowego-d4. Doktorantka w oparciu a analizę oscylacyjną zaobserwowała zmniejszenie szerokości połówkowej pasm w związku cyklicznym 4D, co może świadczyć o usztywnieniu struktury na skutek połączenia satorów w porównaniu ze związkiem otwartym 3D. Powyższe badania doktorantka opublikowała w roku 2018 w *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.

Pani Karolina Olszewska przeprowadziła również analizę oscylacyjną cząsteczek 5-7, gdzie rotator wprowadzony został w pozycję C17 satora i cząsteczek 5D-7D deuterowanych pochodnych, w celu określenia wpływu deuterowania na dynamikę obrotu rotatora. Doktorantka stwierdziła na podstawie badań Ramana w świetle spolaryzowanym, że statory są ułożone prostopadle do rotatora. Ponadto przy pomocy analizy ECD i VCD doktorantka zbadała wpływ deuterowania na wzbudzenia elektronowe i oscylacyjne. Badania te doktorantka opisał w pracy opublikowanej w 2020 r w *The Journal of Physical Organic Chemistry B* (<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpoc.0c06464>).

W kolejnym etapie pracy Pani Karolina Olszewska przeprowadziła analizę wpływu budowy satorów na dynamikę cząsteczek z rotatorem wprowadzonym w pozycję C17-C17'. W celu realizacji postawionego zadania badawczego doktorantka wybrała związki 5-9, które różnią się grupami funkcyjnymi przyłączonymi do pierścienia A cząsteczki steroidu. Były to grupy estrowe, ketonowe, azotanowe, hydroksylowe oraz wiązanie podwójne w pierścieniu B i grupa alkilowa w pozycji 13 cząsteczki steroidu. Wg wcześniejszych doniesień literaturowych statory przyjmowały konformację w kształcie litery C lub S. Było to podstawą do zastosowania



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8034; e-mail: alina@uwb.edu.pl

odpowiedniej, wyjściowej konformacji w obliczeniach teoretycznych widm oscylacyjnych i tak dla związków 6, 7 przyjęto konformację w kształcie litery C a dla związku 9 w kształcie litery S. Doktorantka zwróciła szczególną uwagę na wpływ budowy satorów na częstość drgania rozciągającego $C\equiv C$ rotatora. Na podstawie rozszczepienia tego pasma doktorantka wnioskuje, że jest ono powiązane z konformacją w kształcie litery C skutkującej większymi naprężeniem w osi rotatora i nierównoważnością obu wiązań $C\equiv C$ jaka ma miejsce w związku 6, 7 i 8. W przypadku związków z deuterowym rotatorem (5D, 6D, 7D) również obserwowane było rozszczepienie pasma drgań rozciągających $C\equiv C$. Natomiast takiego rozszczepienia nie zaobserwowano dla związków 5 i 9.

W ostatnim etapie badań doktorantka zbadała wpływ atomów fluoru wprowadzonych do pierścienia aromatycznego rotatora (związek 11, 12) znajdującego się w pozycjach C3-C3' satorów. Związkiem odniesienia była cząsteczka 10 bez atomów fluorowca w pierścieniu aromatycznym. Dla powyższych związków przeprowadzono obliczenia teoretyczne w programie Gaussian 09 uwzględniają konformację satorów zarówno w formie litery C jak i S. Wyznaczono elektryczne momenty dipolowe oraz energię aktywacji oraz wartości bariery energetycznej rotacji. Największą wartość moment dipolowy przyjmował dla rotatora 12 (zawierający dwa atomy fluoru) o konformacji S. Doktorantka zwróciła uwagę że dla cząsteczki 10 z rotatorem niepodstawionym fluorowcami, moment dipolowy jest większy gdy cząsteczka przyjmuje konformację S. Obliczenia barier rotacyjnych rotatora pokazały, że niższą wartością bariery rotacyjnej odznaczają się konformery C niż S w grupie związków 10-12. Doktorantka przeprowadziła dodatkowo analizę związków 10-12 metodą ECD w celu określenia przewidywanej konformacji molekuł. Jednakże zaobserwowana niska wartość zmierzonych sygnałów spowodowana była wzajemnym znoszeniem się efektów ECD pochodzących od różnych konformerów występujących w równowadze w roztworze. Warto podkreślić, że interpretacja badań eksperymentalnych została poparta obliczeniami teoretycznymi. Doktorantka przeprowadziła również pomiary ECD w cieple stałym aby uzyskać dodatkowe informacje o preferowanej konformacji w fazie stałej. Wyniki badań ECD wsparte obliczeniami teoretycznymi pozwoliły na stwierdzenie, że związek 10 przyjmuje konformację zgietą 10f. Niestety badane kryształy pomimo wykazanej w badaniach Ramana struktury krystalicznej, nie spełniały wymogów kwalifikujących je do badań rentgenowskich, który mogłyby stanowić dobre potwierdzenie przewidywanej konformacji przyjmowanej przez cząsteczki w cieple stałym. Doktorantka w ostatnim etapie badań zbadała również właściwości dielektryczne rotorów 10-12 i stwierdziła że przewodność wzrasta nieznacznie wraz z temperaturą nieprzekraczając wartości 4×10^{-12} S/cm. Badania te doktorantka opublikowała w 2024 roku w *Chemistry – A European Journal* (doi.org/10.1002/chem.202303933).

Metodyka badań zaproponowana przez doktorantkę, okazała się dobrym podejściem do analizy właściwości oscylacyjnych potencjalnych żyroskopów molekularnych. Doktorantka dokonała analizy widm oscylacyjnych 15 substancji a w celu poprawnej interpretacji widm oscylacyjnych zastosowała obliczenia teoretyczne. W badaniach spektroskopowych doktorantka uwzględniła wpływ zmian strukturalnych zarówno w obrębie satorów jak i rotatorów na położenie charakterystycznych pasm pochodzących od rotatora takich jak wiązanie potrójne i drgania pierścienia aromatycznego. Również doktorantka pokusiła się o badania właściwości dielektrycznych i ECD w roztworze i cieple stałym, jednakże uwzględniła tylko trzy z piętnastu badanych związków.

W mojej ocenie część doświadczalna została zaprojektowana logicznie, przeprowadzona starannie i opisana poprawnym, jasnym językiem, umożliwiając dokładne śledzenie eksperymentu. Podsumowanie badań i wnioski końcowe są trafne.

Po lekturze rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Pani mgr inż. Karolina Olszewska zrealizował postawione zadania badawcze. Doktorantka potrafił zdefiniować cele badań naukowych, rozwiązać je przy pomocy nowoczesnych metod pomiarowych i ocenić uzyskane rezultaty.

W opinii recenzenta, ważnym aspektem badań przeprowadzonych przez doktorantkę była jej umiejętność w nawiązaniu współpracy z naukowcami reprezentującymi inne ośrodki takie jak Wydział Chemii Uniwersytetu w Białymstoku czy Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8034; e-mail: alina@uwb.edu.pl

W dysertacji, znalazło się kilka nieścisłości, błędów edytorskich i potknięć językowych, które poniżej przytaczam:

- Str. 101 zdanie „Analizie poddane zostaną:” powinno być napisane w czasie przeszłym bowiem doktoranta opisuje rezultaty już wykonanych badań;
- Str. 111 w zdaniu „Reprezentują one drgania rozciągające wiązań podwójnych pomiędzy węglem a tlenem, które to wiązania znajduje się w końcowych grupach acetylenowych ugrupowań steroidowych”, powinno być „...końcowych grupach estrowych czy ketonowych”
- Str. 116 zdanie „Wspólnie z brakiem różnic we wzajemnych intensywnościach pasm obserwowanych w spolaryzowanych widmach Ramana (wykres 5.6) świadczy to o braku krystaliczności badanych próbek (lub o występowaniu krystalitów o rozmiarze submikrometrowym) – zdanie jest źle sformułowane – powinno brzmieć: „Brak różnic we wzajemnych intensywnościach pasm obserwowanych w spolaryzowanych widmach Ramana (wykres 5.6) świadczy o braku krystaliczności badanych próbek lub o występowaniu krystalitów o rozmiarze submikrometrowym.”
- Str. 118 w zdaniu „... W przypadku cząsteczki 1 obserwujemy tam grupę $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$. Jej drgania charakteryzują się mniejszą intensywnością.” - Zdanie nie jest jednoznaczne. Doktorantka nie sprecyzowała z intensywnością jakiego pasma porównuje intensywność pasma estrowego i w jakim związku. Związki 2 i 3 posiadają grupę hydroksylową (-OH) w miejscu grupy estrowej znajdującej się w związku 1. Proszę o komentarz.
- Str. 172 doktorantka pisze „Podobnie jak w przypadku wcześniej badanych związków badania próbek żyroskopów molekularnych 10-12 rozpoczęto od analizy statystycznej widm Ramana. Pomiar widm Ramana wykonano w wybranych 10 miejscach każdej próbki, skupiając się na przebadaniu różnych krystalitów oraz innych zaobserwowanych różnicach morfologicznych.” – wg opinii recenzenta określenie „analiza statystyczna widm” zostało niewłaściwie użyte bowiem oznacza ono zastosowanie metod statystycznych w badaniu pasm czy ich rozkładu.
- Str. 177 w zdaniu : „Fluor, jako podstawnik, jest akceptorem elektronów. Wykazuje on negatywny efekt indukcyjny, i dużo słabszy, pozytywny efekt mezomeryczny. Należałoby raczej użyć określenia stosowanego w polskiej literaturze naukowej: ujemny efekt indukcyjny zamiast „negatywny” oraz dodatni efekt mezomeryczny zamiast „pozytywny”.
- Str. 184 w zdaniu „Deformacja pierścienia tłumaczy więc zarówno nietypowy charakter zmian widoczny w przypadku drgania...” powinno być „...widocznych...”
- Str. 203 Rozdział 6 Podsumowanie i wnioski zaczyna się od zdania: „Niniejsza praca opisano badania dotyczące różnych steroidowych....”, zdanie powinno brzmieć: „W niniejszej pracy opisano....”

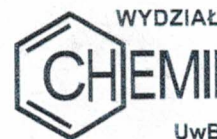
Proszę również o komentarz, czym kierowała się doktorantka przyjmując rzadko stosowany w cytowaniach system alfabetyczny co skutkowało tym, że pierwsze cytowanie zamiast numeru 1 miało nr 128! Takie podejście pojawia się w pracach biologicznych i medycznych ale wówczas autorzy rezygnują z numeracji a w tekście odwołują się do nazwiska pierwszego autora i roku wydania pracy.

Przytoczone uwagi edytorskie nie mają jednak istotnego charakteru i w mojej ocenie dysertacja jest napisana logicznie, starannie a szata graficzna jest estetyczna. Uważam, że założone cele pracy zostały zrealizowane a rozprawa doktorska zawiera wartościowy materiał badawczy, który kwalifikuje mgr inż. Karolinę Olszewską do ubiegania się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie Inżynieria materiałowa.



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 738-8034; e-mail: alina@uwb.edu.pl

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia kryteria zwyczajowe i kryteria określone w Ustawie o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018r. poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Olszewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

[Signature]