



Poznań 18.07.2025

prof. dr hab. Renata Jastrząb
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Zakład Chemii Koordynacyjnej
e-mail: renatad@amu.edu.pl
tel.: 693288787



RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Olszewskiej

pt. „Badanie steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem

1,4-dietynylofenylenowym z wykorzystaniem metod spektroskopowych i obliczeniowych”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska pt. „Badanie steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym z wykorzystaniem metod spektroskopowych i obliczeniowych” Pani mgr Karoliny Olszewskiej została wykonana w Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pana dr. hab. Tomasza Runka, prof. PP. W Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej realizowane są naukowe prace badawcze w zakresie mikro- i nanostruktur molekularnych związków organicznych, materiałów funkcjonalnych dla zastosowań w optoelektronice oraz spektroskopii atomowej i molekularnej. Praca doktorska Pani mgr Karoliny Olszewskiej doskonale wpisuje się w tematykę Instytutu i przyczynia się do rozwijania dotychczasowych osiągnięć.

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom steroidowych żyroskopów molekularnych zawierających rotator 1,4-dietynylofenylenowy, osadzony w różnych pozycjach satorów steroidowych. W pracy przedstawiono wpływ położenia osi rotacji (C3–C3', C12–C12', C17–C17') oraz wprowadzenia podstawników takich jak deuter czy fluor na dynamikę rotacyjną cząsteczek. Zastosowano spektroskopię Ramana, elektronowy dichroizm

kołowy (ECD), spektroskopię IR oraz pomiary dielektryczne do analizy właściwości oscylacyjnych i strukturalnych otrzymanych związków. Wyniki eksperymentalne zestawiono z widmami teoretycznymi uzyskanymi metodą DFT oraz TDDFT, co pozwoliło na przypisanie pasm drgań molekularnych oraz ocenę preferowanych konformacji cząsteczek w roztworze. Przeanalizowano wpływ modyfikacji strukturalnych na barierę rotacyjną oraz możliwą kontrolę ruchu rotatora przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego. Szczególną uwagę poświęcono możliwości zastosowania badanych układów w tworzeniu uporządkowanych kryształów, łączących wysoką mobilność z regularną strukturą. Oceniono również wpływ rozmiaru i symetrii statorów na dynamikę molekularną, co miało istotne znaczenie w kontekście projektowania funkcjonalnych materiałów molekularnych. Dzięki zastosowaniu komplementarnych technik spektroskopowych oraz obliczeniowych uzyskano pełny opis właściwości dynamicznych i strukturalnych badanych żyroskopów. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że steroidowe żyroskopy molekularne wykazują uporządkowaną rotację, zależną od struktury chemicznej i podstawników rotatora. Rozprawa potwierdza potencjał badanych związków w kontekście dalszego rozwoju materiałów o właściwościach molekularnych przełączników i silników.

Praca doktorska została napisana w układzie klasycznym i liczy 254 strony, w tym 104 strony szczegółowego przeglądu literatury, opartego na starannie dobranych źródłach, których łącznie zacytowano 171. Część doświadczalna obejmująca Badania oraz Podsumowania i wnioski to 104 strony, które zawierają opis badanych związków, zastosowanych metod badawczych oraz szczegółową analizę i dyskusję uzyskanych wyników. Praca jest uzupełniona o liczne rysunki, wykresy i tabele, które ułatwiają zrozumienie prezentowanych zagadnień i poprawiają czytelność tekstu. Rozdziały są logicznie uporządkowane, a przejścia między nimi spójne i płynne. W pracy zastosowano jednolitą i poprawną terminologię chemiczną i fizykochemiczną. Styl pisania jest rzeczowy i precyzyjny, choć momentami silnie nasycony terminologią specjalistyczną. Język pracy jest poprawny, a nieliczne potknięcia stylistyczne nie wpływają na ogólne wrażenie. Bibliografia jest aktualna i obejmuje zarówno klasyczne pozycje, jak i najnowsze doniesienia z lat 2023–

2025. Całość dysertacji spełnia formalne i edytorskie wymogi stawiane rozprawom doktorskim.

Efektom rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Olszewskiej są spójne tematycznie publikacje naukowe oraz liczne wystąpienia konferencyjne, dotyczące badań nad steroidowymi żyroskopami molekularnymi z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym. W ramach pracy opublikowano dwie prace w renomowanych czasopismach indeksowanych na liście Journal Citation Reports (JCR):

- "Steroidal Molecular Rotors with 1,4-Diethynylphenylene Rotators: Experimental and Theoretical Investigations Toward Seeking Efficient Properties", *J. Phys. Chem. B*, 2020, vol. 124, s. 9625–9635;
- "Molecular Dynamics of Steroidal Rotors Probed by Theoretical, Spectroscopic and Dielectric Methods", *Chemistry – A European Journal*, 2024, vol. 30, e202303933.
- "Vibrational spectroscopic characterization of cyclic and acyclic molecular rotors with 1,4-diethynylphenylene-d₄ rotators", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 192, s. 393–400

Warto również podkreślić, że mgr Olszewska jest pierwszym autorem w dwóch opublikowanych artykułach, co potwierdza jej wiodącą rolę w opracowaniu koncepcji i realizacji badań będących podstawą rozprawy. Wyniki badań były ponadto szeroko prezentowane na licznych konferencjach międzynarodowych i krajowych, zarówno w formie referatów ustnych, jak i posterów – m.in. na konferencjach „Science and Industry – Challenges and Opportunities”, „Open Readings” czy „Związki biologicznie czynne”. Autorka była główną prelegentką w wielu wystąpieniach, co świadczy o jej doskonałym zrozumieniu tematu badań.

Obowiązkiem każdego recenzenta jest wskazanie drobnych błędów edytorskich, potknięć językowych, interpunkcyjnych pomyłek itp. Wszystkie drobne uchybienia edytorskie oraz niedopatrzenia redakcyjne, takie jak brak kropki na końcu zdania, myślniki myląco wyglądające przy liczbach jak minusy, zagubione przecinki czy też nieliczne literówki, brak doprecyzowania o jaką spektroskopię NMR chodzi, nie wpływają negatywnie na wartość



naukową rozprawy. Ponadto w niektórych miejscach forma językowa mogłaby zostać dopracowana, aby ułatwić zrozumienie przekazywanych informacji. Z punktu widzenia recenzenta zbędne wydają się informacje dotyczące grup badawczych poprzedzające opisy różnych typów żyroskopów. Co zaskakujące, przy tak starannej i estetycznej szacie graficznej pracy, Doktorantka nie zadbała o spójność i chronologiczne uporządkowanie cytowanej literatury (np. brak ciągłości numeracji i kolejności cytowań w tekście). Niemniej jednak, dysertacja została przygotowana w sposób profesjonalny, z dużą dbałością o stronę merytoryczną i wizualną, a wszystkie wskazane uwagi mają charakter porządkowy i absolutnie nie wpływają na jakość naukową ani przejrzystość treści.

OCENA MERYTORYCZNA

Celem rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Olszewskiej było zbadanie właściwości steroidowych żyroskopów molekularnych zawierających rotator 1,4-dietynylofenylenowy, w szczególności ich dynamiki obrotowej oraz interakcji ze środowiskiem w różnych układach chemicznych. W pracy zaprezentowano kompleksowe podejście badawcze, obejmujące zarówno metody eksperymentalne, jak i obliczeniowe, w celu analizy wpływu podstawników oraz pozycji montażu rotatora na jego swobodę ruchu i właściwości spektralne. Szczególną uwagę poświęcono zastosowaniu spektroskopii Ramana, ECD, IR oraz pomiarom dielektrycznym, które umożliwiły opis zjawisk dynamicznych zachodzących w cząsteczkach żyroskopowych. Wyniki uzupełniono o symulacje kwantowo-mechaniczne (DFT i TDDFT), które pozwoliły na analizę konformacji oraz charakterystykę poziomów energetycznych badanych układów.

Dogłębna analiza zarówno treści rozprawy, jak i wyników badań wskazuje, że zrealizowano wszystkie założenia pracy. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Autorka w przemyślany sposób porównuje dynamikę cząsteczek różniących się pozycją rotatora (C3–C3', C12–C12', C17–C17') oraz wpływem modyfikacji chemicznych (np. fluorowania czy deuterowania) na ich właściwości dielektryczne i rotacyjne. Istotnym elementem pracy jest również ocena potencjalnej kontroli nad ruchem rotatora za pomocą

zewnątrznego pola elektrycznego, co nadaje badaniom charakter aplikacyjny. Badania wykonano na wysokim poziomie eksperymentalnym i interpretacyjnym, a ich wartość wzmacnia spójność wyników obliczeniowych i doświadczalnych.

Na podstawie lektury rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Olszewskiej, nasuwa się kilka pytań i sugestii, które mogą przyczynić się do doprecyzowania niektórych aspektów pracy:

- W pracy szczegółowo opisano wpływ strukturalnych modyfikacji rotatora oraz pozycji montażu na jego dynamikę rotacyjną, jednak nie doprecyzowano, czy warunki pomiarów dielektrycznych (zwłaszcza temperatury i częstotliwości) zostały zestandaryzowane dla wszystkich analizowanych układów. Czy próbki były poddawane kontroli temperatury i czy różnice w warunkach pomiarowych mogły wpłynąć na interpretację obserwowanych zmian parametrów dielektrycznych?
- Doktorantka opisuje wpływ fluorowania oraz deuterowania na zmianę właściwości dynamicznych cząsteczek, jednak nie wskazuje jednoznacznie, czy efekty te są dominująco sterowane czynnikami sterycznymi, czy raczej elektronowymi. Czy przeprowadzono analizę rozkładu gęstości ładunku, która mogłaby jednoznacznie wskazać mechanizm wpływu tych podstawników?
- W części dotyczącej obliczeń kwantowo-mechanicznych pojawia się informacja o zastosowaniu funkcjonałów B3LYP i CAM-B3LYP. Czy wybór tych konkretnych funkcjonałów był podyktowany wcześniejszymi badaniami czy doniesieniami literaturowymi? Warto byłoby rozważyć krótkie uzasadnienie wyboru metod obliczeniowych.
- W spektroskopii Ramana zwrócono uwagę na pasma rotacyjne i ich intensywność, jednak nie podano dokładnie parametrów instrumentalnych, takich jak moc lasera czy czas ekspozycji, które mogłyby wpływać na intensywność sygnału i ewentualne nagrzewanie próbek. Czy parametry te były ujednolicone dla wszystkich mierzonych związków?
- W rozdziałach opisujących wyniki ECD i TDDFT pojawiają się bardzo szczegółowe dane dotyczące przejść elektronowych. Czy Autorka rozważała porównanie wyników

z dodatkowymi metodami, np. z wykorzystaniem solwatacji lub warunków mikropolarizacyjnych, biorąc pod uwagę wpływ środowiska na właściwości spektroskopowe?

- Pojawia się też pytanie o sposób przygotowania ciał stałych do pomiarów – czy próbki były krystaliczne czy amorficzne, i czy ich charakterystyka (np. metodą XRD) była wykonywana lub planowana, by określić rzeczywistą organizację przestrzenną żyroskopów molekularnych?
- Reakcje metatezy wymagają zastosowania katalizatora, najczęściej na bazie metali przejściowych, takich jak kompleksy rutenu (np. Grubbsa) lub molibdenu (np. Schrocka). W związku z tym pojawia się pytanie, czy w przypadku syntezy steroidowych rotorów molekularnych przedstawionych w pracy, dobór konkretnego rodzaju katalizatora metatezy miał istotne znaczenie dla wydajności, selektywności lub czystości produktów? Czy Doktorantka przeprowadziła próby porównawcze z różnymi katalizatorami, a jeśli nie – co zdecydowało o wyborze konkretnego układu katalitycznego?

Powyższe pytania wynikają z naturalnej ciekawości naukowej i chęci głębszego zrozumienia złożonych zjawisk przedstawionych w pracy. Przedstawione wyniki są spójne, rzetelnie udokumentowane i stanowią istotny wkład w rozwój badań nad dynamicznymi układami molekularnymi. Rozprawa została doskonale zaplanowana i przeprowadzona, a jej interdyscyplinarny charakter czyni ją wartościowym i nowatorskim opracowaniem naukowym.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Karoliny Olszewskiej poświęcona badaniom steroidowych żyroskopów molekularnych stanowi oryginalny i wartościowy wkład w rozwój chemii supramolekularnej oraz inżynierii materiałowej. Praca została przygotowana z dużą starannością, obejmuje kompleksowe studium eksperymentalne i teoretyczne, a zaprezentowane wyniki są rzetelnie udokumentowane i poddane pogłębionej analizie. Szczególnie cenny jest multidyscyplinarny charakter pracy – łączący syntezę organiczną, spektroskopię i modelowanie kwantowo-mechaniczne – co



wskazuje na wysoki poziom samodzielności i kompetencji badawczych Autorki. Wyniki pracy mają potencjał aplikacyjny w dziedzinie projektowania materiałów funkcjonalnych, co podkreśla aktualność i znaczenie podjętej tematyki. Z uwagi na powyższe, stwierdzam, że rozprawa spełnia wymagania określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 nr 65 poz. 595 z późn. zm.). Wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, chcąc podkreślić wysoki poziom merytoryczny, formalny i oryginalność pracy, wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej o jej wyróżnienie.