



Centre for Organic
and Nanohybrid Electronics



Gliwice, 16.03.2026 r.

Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel

Wicedyrektor Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej (CONE)

Lider *NanoCarbon Group*

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii

Ul. Bolesława Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, tel.: +48 32 237 12 72

E-mail: slawomir.boncel@polsl.pl

www.nano-c-group.org

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Darii Anny Nowickiej (*de domo Brykczyńskiej*) pt.:

„Wielordzeniowe architektury supramolekularne jako układy wielozadaniowe”

“Multicore supramolecular architectures as multitasking systems”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Violetty Patroniak

na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wprowadzenie / tematyka rozprawy

Chemia supramolekularna i koordynacyjna, szczególnie w niezwykle bogatym obszarze architektur wielordzeniowych, stanowi jeden z najbardziej dynamicznie rozwijających się nurtów współczesnej chemii materiałowej. Obecnie do jej najważniejszych wyzwań należy projektowanie układów wielofunkcyjnych, zdolnych do kontrolowanej odpowiedzi na bodźce chemiczne, elektrochemiczne czy biologiczne. W tym kontekście szczególnego znaczenia nabiera integracja kilku płaszczyzn badawczych: projektowania ligandów, chemii koordynacyjnej metali *d*-elektronowych, funkcjonalizacji klastrów nieorganicznych (np. polioksometalanów) oraz zastosowań w elektrochemicznej detekcji biomolekuł. Takie podejście – od struktury poprzez właściwości fizykochemiczne do funkcji – wymaga nie tylko wyrafinowanego warsztatu syntetycznego, lecz również biegłości w analizie mechanizmów rządzących zarówno oddziaływaniami jak i samymi transformacjami chemicznymi. Rozprawa doktorska Pani mgr Darii Anny Nowickiej, przygotowana pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. Violetty Patroniak – światowej klasy chemiczki pracującej, m.in., nad samoorganizacją oraz nowymi, funkcjonalnymi nanomateriałami i współpracującej w tych obszarach z najlepszymi zespołami na świecie, by tylko wspomnieć noblistę, pioniera chemii supramolekularnej, Prof. Jean-Marie Lehna czy lidera badań nad materiałami niskowymiarowymi na Uniwersytecie w Strasbourgu Prof. Paolo Samorì'ego – reprezentuje ten nurt w sposób przemyślany i konsekwentny. Promotorem pomocniczym rozprawy był dr Adam Gorczyński – doskonale rokujący młody naukowiec, ostatnio laureat prestiżowego grantu NCN *Sonata Bis*.

Autorka w dysertacji podjęła się opracowania strategii prowadzących do otrzymania wielordzeniowych architektur supramolekularnych oraz materiałów hybrydowych

z wykorzystaniem polioksometalanów typu Wellsa-Dawsona, a następnie zbadała ich właściwości biomimetyczne oraz elektrochemiczne. Tematyka ta jest zatem aktualna, ambitna i dobrze osadzona w międzynarodowym kontekście badań nad wielofunkcyjnymi układami opartymi na chemii supramolekularnej.

Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Rozprawa została przygotowana jako syntetyczny przewodnik po osiągniętych wynikach w formie cyklu pięciu wieloautorskich publikacji ogłoszonych w topowych czasopismach specjalistycznych, tj. *New Journal of Chemistry*, *Electrochimica Acta*, *2xDalton Transactions* oraz *Coordination Chemistry Reviews*. Taka forma dysertacji, coraz częściej spotykana w najlepszych ośrodkach akademickich, wymaga jednoznacznego określenia indywidualnego wkładu Doktorantki w powstanie poszczególnych prac. Wkład ten został szczegółowo opisany i nie budzi wątpliwości – ma on charakter twórczy, pierwszoplanowy i w wielu aspektach dominujący. Autorka uczestniczyła w formułowaniu hipotez badawczych, przede wszystkim zaprojektowała i zsyntezowała, m.in., nowe ligandy iminowe w układzie hydrazonowym oraz terpirydynowe, otrzymała szereg ciekawych kompleksów metali *d*-elektronowych, nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych, przeprowadziła ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (m.in. ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis, ESI-MS, HR-MS, analiza rentgenostrukturalna, włączając hodowlę monokryształów), a także, pod okiem elektrochemików, wykonała badania elektrochemiczne (CV, DPV). W pracach dotyczących polioksometalanów (POM) typu Wellsa-Dawsona opracowała strategie syntetyczne – funkcjonalizacji i hybrydyzacji – oraz przeanalizowała stabilność otrzymanych hybryd w kontekście ich oddziaływań z DNA. Na podkreślenie zasługuje także jej kluczowy wkład w publikację przeglądową w *Coord. Chem. Rev.*, który obejmuje przygotowanie zasadniczej części manuskryptu – krytyczną analizę literatury (421 pozycji), opracowanie struktury pracy oraz syntetyczne ujęcie trendów rozwojowych w obszarze POM typu Wellsa-Dawsona.

Strona językowa pracy jest bardzo dobra. Rozprawa została przygotowana bardzo starannie, z poprawnym użyciem terminologii specjalistycznej. Edytorsko rozprawa jest również profesjonalna – rysunki i schematy są nie tylko czytelne, ale i atrakcyjne (Doktorantka była autorką lwiej części z nich), a argumentacja prowadzona logicznie.

Ocena merytoryczna

Pierwsza z prac wchodzących w skład rozprawy [P1] dotyczy biomimetycznej *O*-demetylacji zachodzącej, jak dowiedziono, przy udziale redukowalnego centrum Cu(II) skoordynowanego ligandem iminowym. Jest to – co należy podkreślić – pierwszy literaturowy przykład takiego procesu przeprowadzonego bez użycia silnych utleniaczy. Autorka nie ograniczyła się do syntetycznego opisu zjawiska, lecz przeprowadziła szczegółową analizę elektrochemiczną oraz – we współpracy – obliczenia DFT, pozwalające na wyjaśnienie roli anionu wodorotlenkowego generowanego *in situ* w obecności tlenu, wody i światła widzialnego.

Zrozumienie subtelnych zależności między strukturą ligandu, naturą przeciwjonu a reaktywnością centrum miedzi świadczy o wysokiej dojrzałości naukowej Doktorantki.

Kolejna publikacja [P2] koncentruje się na samoorganizacji prostego ligandu typu zasady Schiffa w unikalną czterordzeniową architekturę typu „*saddle*” oraz jej zastosowaniu jako selektywnego sensora woltamperometrycznego dopaminy. Autorka wykazała, że otrzymany kompleks może modyfikować powierzchnię złota bez konieczności stosowania ugrupowań tiolowych, a uzyskana elektroda umożliwia znaczącą separację potencjałową sygnałów pochodzących od dopaminy i kwasu askorbinowego jako modelowego składnika matrycy biologicznej. Osiągnięta poprawa selektywności w warunkach wodnych, zbliżonych do fizjologicznych, ma wyraźny potencjał aplikacyjny.

Rozwinięciem tej koncepcji były badania nad detekcją epinefryny w obecności czynników zakłócających [P3]. Autorka wykazała, że zaprojektowane architektury supramolekularne pozwalają na kontrolowaną odpowiedź elektrochemiczną, przy zachowaniu dobrej odtwarzalności i stabilności układu. W tym miejscu widoczna jest konsekwencja badawcza – od chemii fundamentalnej do zastosowań analitycznych. Co istotne, zarówno sensory opracowane w pracy [P2] jak i [P3] są konkurencyjne wobec wcześniejszych rozwiązań pod kątem zakresu pracy przy liniowości stężeń analitów i granic wykrywalności.

Bardzo interesująca jest publikacja [P4] dotycząca hybrydowych (otrzymanych *via* aminoliza estru) materiałów opartych na poliokso-metalanach typu Wellsa-Dawsona i kompleksach terpirydynowych. Autorka porównała w niej funkcjonalizację jonową i kowalencyjną, wykazując różnice w stabilności oraz w oddziaływaniach z DNA. Zaproponowane trzy drogi syntezy oraz krytyczna analiza eksperymentalna ich efektywności świadczą o dojrzałości syntetycznej i umiejętności oceny ograniczeń metodologicznych. Wnioski dotyczące integralności jednostki POM w zależności od typu funkcjonalizacji mają znaczenie nie tylko poznawcze, lecz również projektowe dla zastosowań medycznych, np. w terapii genowej.

Praca przeglądowa [P5] zamykająca cykl publikacji stanowi obszerne, krytyczne opracowanie dotyczące struktury, funkcjonalizacji i zastosowań POM typu Wellsa-Dawsona. Autorka nie ograniczyła się do zestawienia literatury, lecz dokonała jej uporządkowania i wskazała kierunki rozwoju tej dziedziny. Taki wkład ma wymiar referencyjny i z pewnością będzie cytowany jako punkt odniesienia dla dalszych badań.

Uwagi ogólne

Rozprawa jest spójna tematycznie, choć obejmuje kilka podobszarów chemii supramolekularnej. Łączy je wspólna idea projektowania wielordzeniowych architektur o kontrolowanych właściwościach funkcjonalnych. Zastanawiam się jedynie, czy w kontekście

potencjału aplikacyjnego sensorów elektrochemicznych rozważano możliwość ochrony patentowej wybranych rozwiązań. Ech, bogatym być...

Literatura: uwaga, być może osobista, ale przy 232 pozycjach literaturowych cytowanych w przewodniku (*nota bene* najczęściej z ostatnich dwóch dekad i bardzo dobrze powiązane z tematyką) warto umieścić prócz autorów, tytułu czasopisma, roku, woluminu i stron, także tytuły artykułów – znacznie ułatwiłoby to nawet „dzikszą komparatystykę”.

Ocena merytoryczna

Nie mam zasadniczych uwag merytorycznych do ocenianej rozprawy. Mam z kolei kilka pytań, uwag i sugestii, które chciałbym przedyskutować podczas obrony.

1. W pracy dotyczącej biomimetycznej O-demetylacji przy udziale kompleksów Cu(II) wskazuje Pani na kluczową rolę anionu OH⁻ generowanego *in situ*. Chciałbym w tym miejscu poprosić Doktorantkę o uzasadnienie wyboru ligandów i informację, czy otrzymane rezultaty można „przenieść” np. do hydrolizy eterów metylowo-arylowych wydzielanych z ligniny? Czy, np., na podstawie uzyskanych przesłanek mechanistycznych przeprowadzono także reakcje z udziałem prostszych związków?
2. W kontekście wyników elektrochemicznych (CV) dla kompleksów miedzi – czy przeprowadzono analizę potencjałów redoks w kontekście ich ilościowego powiązania z parametrami stereoelektronowymi ligandów, np. z parametrami Hammetta?
3. Czy użyte modelowe czynniki zakłócające / tła – kwas askorbinowy oraz kwas moczowy – to wybór najlepszy z możliwych (*vide* np. glukoza, serotonina, białka osocza, etc.)?
4. Zarówno wielordzeniowy kompleks K7 jak i czterordzeniowa architektura typu „saddle” wykazują zdolność chemisorpcji na złocie bez angażowania zwyczajowo stosowanych tutaj ugrupowań tiolowych. Proszę o nieco bardziej kompleksowe wyjaśnienie natury oddziaływań odpowiedzialnych za zastosowaną immobilizację. Czy prowadzono optymalizację kontrolowanego pokrycia elektrody? Czy dysponuje Pani może danymi potwierdzającymi trwałość tej warstwy w różnych warunkach operacyjnych / cyklicznej analizy?
5. Czy rzeczywiście w pracy [P3] nastąpiło utworzenie monowarstwy?
6. W badaniach selektywnej detekcji dopaminy uzyskała Pani znaczną separację potencjałową względem kwasu askorbinowego. Czy można jednoznacznie rozstrzygnąć przyczynę obserwowanej selektywności?

Podsumowanie

Zgodnie z obowiązującymi przepisami rozprawa doktorska powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata oraz potwierdzać jego zdolność do samodzielnego prowadzenia pracy badawczej. Rozprawa mgr Darii Anny Nowickiej spełnia te wymagania ze **zdecydowaną nadwyżką**. Autorka zaprezentowała się jako dojrzała badaczka, sprawnie poruszająca się w obszarze chemii koordynacyjnej, supramolekularnej i materiałowej, biegle operująca technikami analitycznymi oraz świadomie i odważnie łącząca aspekty badań podstawowych z aplikacyjnymi. Stwierdzam zatem jednoznacznie, że oceniana rozprawa spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Darii Anny Nowickiej (*zd. Brykczyńskiej*) do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Jednocześnie, z uwagi na **bardzo wysoki poziom merytoryczny rozprawy**, w tym wielopłaszczyznowość i kompleksowość rozwinięcia wątków badawczych, ich interdyscyplinarność oraz znaczący dorobek publikacyjny dostrzeżony przez niezależne agendy krajowe – Pani Nowicka jest m.in. stypendystką programu START FNP, *chapeaux bas!* – z pełnym przekonaniem rekomenduję jej **wyróżnienie**.

