



**Dr hab. Liliana Mazur**

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii  
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2  
20-031 Lublin  
Tel. (81) 537 57 43  
e-mail: liliana.mazur@mail.umcs.pl

Lublin, dn. 03.07.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. PAULINY H. MAREK-URBAN  
zatytułowanej**

**„Efektywne trypletowe fotouczulacze oparte na strukturach związków boracyklicznych  
jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w katalizie i fotoinaktywacji  
mikroorganizmów”**

**Ocena formalna**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny H. Marek-Urban została wykonana w ramach projektu „Od chemii do bioinnowacji dla lepszego życia” - Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie TRI-BIO-CHEM realizowanego przez trzy jednostki partnerskie, tj. Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz Instytut Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego PAN, Warszawa. Badania zostały przeprowadzone pod wspólnym kierunkiem Pana dr hab. inż. Krzysztofa Durki, Politechnika Warszawska oraz Pana prof. dr hab. Krzysztofa Woźniaka, Uniwersytet Warszawski. Temat był współfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS oraz trzech projektów HPC-Europa3 Transnational Access w ramach programu ramowego HORYZONT 2020.

Rozprawę doktorską Pani mgr inż. Marek-Urban stanowi 342-stronicowe opracowanie zredagowane w języku polskim, które zawiera 288 rysunków (w tym 185 widm NMR), 18 schematów, 29 tabel oraz 160 odnośników literaturowych. Praca ma raczej układ klasyczny, chociaż w niektórych miejscach występuje oryginalny podział na podrozdziały. Rozpoczyna się od *Części literaturowej* (21 stron), po której następuje rozdział zatytułowany *Badania własne* (120 stron), *Część eksperymentalna* (175 stron) oraz *Literatura* (8 stron). Dysertacja zawiera również *Spis treści* i wymagane od strony formalnej *Streszczenie* w języku polskim i angielskim. Do rozprawy dołączony został suplement zawierający informacje o dorobku naukowym Doktorantki. Dla ułatwienia wykonania recenzji Doktorantka przesłała również komplet plików CIF dla nowo wyznaczonych 67 struktur krystalicznych.

**Ocena merytoryczna**

Tematyka prac wykonanych przez mgr inż. Marek-Urban w ramach przewodu doktorskiego dotyczy syntezy i szeroko rozumianej charakteryzacji nowych klas kompleksów boroorganicznych o właściwościach fotouczulających, zdolnych do generowania reaktywnych form tlenu.

Reaktywne formy tlenu (ROS), w tym tlen singletowy odgrywają ważną rolę w syntezie chemicznej, procesach oczyszczania wody, bioobrazowaniu na poziomie komórkowym czy terapii fotodynamicznej. Większość obecnie stosowanych fotouczulaczy zawiera atomy metali ciężkich. Wśród związków organicznych właściwości fotokatalityczne mogą wykazywać na przykład porfiryny, ftalocyjaniny czy nawet fullereny. Jednak ze względu na trudności związane z ich syntezą, negatywny wpływ na środowisko i wysokie koszty produkcji mają one ograniczony potencjał aplikacyjny.

Ciekawą alternatywę dla obecnie stosowanych fotouczulaczy stanowią kompleksy boroorganiczne. Budowa modułowa ich cząsteczek oraz możliwe do kontrolowania metody syntezy dają szerokie możliwości w zakresie projektowania i syntezy pochodnych o określonych właściwościach. Prace przeprowadzone przez Doktorantkę bardzo dobrze wpisują się w ten ciekawy, nowatorski nurt badań. Stąd też uważam tematykę rozprawy za ważną i aktualną.

Pierwsza część rozprawy zawiera zwięźle przygotowany, opracowany w formie 4 podrozdziałów przegląd literaturowy. Większy fragment tego rozdziału stanowi omówienie budowy, właściwości i mechanizmów działania aktualnie stosowanych i potencjalnych fotouczulaczy, w tym głównie kompleksów BODIPY (BORonDIPYrrometane), którym Autorka poświęciła najwięcej uwagi w swoich badaniach. Można w nim również znaleźć uporządkowane informacje na temat reaktywnych form tlenu, mechanizmów ich generowania i zastosowań. Nie zabrakło też krótkiego wstępu do terapii fotodynamicznej. Dwa ostatnie podrozdziały zawierają informacje na temat budowy, właściwości strukturalnych i elektronowych oraz zastosowań związków boracyklicznych i innych kompleksów boroorganicznych, w tym głównie tych o właściwościach luminescencyjnych.

Pomimo bardzo syntetycznej konstrukcji całego rozdziału treść wstępu literaturowego została odpowiednio dobrana, tak aby ułatwić czytelnikowi zrozumienie celów i szczegółowych tez rozprawy. Tekst jest merytorycznie poprawny, materiał przedstawiony w sposób ciekawy i klarowny, opatrzone odpowiednimi rysunkami, cytowana literatura właściwie dobrana i uporządkowana. Moim zdaniem zabrakło w nim jednak chociażby krótkiej analizy struktur krystalicznych innych, już opublikowanych kompleksów boracyklicznych, zdeponowanych w bazie krystalograficznej CSD. Pozwoliłoby to na szersze rozeznanie w zakresie geometrii molekularnej i oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie stałej, kluczowych dla aktywności fotofizycznej tej klasy związków. Niezależnie uważam, że Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością problematyki i rozeznaniem w doniesieniach literaturowych dotyczących tematu rozprawy doktorskiej. Potrafi poprawnie dobierać i samodzielnie analizować literaturę naukową.

Następny rozdział, zatytułowany „*Badania własne*”, zawiera opis przeprowadzonych badań, analizę i dyskusję otrzymanych wyników. Rozpoczyna się on od przedstawienia celu pracy, który został sformułowany głównie na podstawie pożądanых cech struktury molekularnej i określonych właściwości fizykochemicznych związków i ich potencjalnych zastosowań jako fotouczulaczy. Na podstawie informacji zawartych w podr. 2.1 można uznać, że ogólnym celem opisanych w pracy badań było „*zastosowanie nowej metody, opartej na separacji przestrzennej donora i akceptora w cząsteczce i prostopadłym ułożeniu tych fragmentów, do tworzenia wolnych od ciężkich atomów fotouczulaczy tlenu singletowego i innych reaktywnych form tlenu*”. Do realizacji tak postawionego problemu badawczego Doktorantka wykorzystwała nowo otrzymane kompleksy boroorganiczne o budowie *spiro*, w których atom boru stanowi węzeł łączący dwa pierścienie heterocykliczne. Badane związki należą do trzech grup kompleksów: (i) złożonych z liganda typu (N,O) lub (N,N) oraz ugrupowania boracyklicznego zbudowanego z dwóch pierścieni fenyłowych połączonych poprzez atom lub grupę atomów (mostek), (ii) o budowie akceptor-donor-akceptor z rdzeniem 9,10-diboraantracenu wiążącego dwa ligandy chelatowe (N,O), (iii) z ligandami chelatującymi typu (N,N) należącymi do pochodnych dipyrrometanu (BODIPY). Podrozdział kończy się zwięźle przedstawionym uzasadnieniem wyboru tematyki pracy. Jak wynika z zawartych w tym miejscu

informacji, jest ona ściśle powiązana z tematyką prac zespołu, a bezpośrednią przesłanką do przeprowadzenia badań była chęć sprawdzenia możliwości zastosowania czterokoordynacyjnych kompleksów boroorganicznych z ligandami typu (N,O) jako fotouczulaczy.

Następne trzy podrozdziały są poświęcone kolejno badaniom wyżej wymienionych grup związków. Zasadniczo każdy z nich ma podobną strukturę i zawiera odrębny wstęp z podstawowymi informacjami na temat rodzaju użytych ligandów i metod ich syntezy, opis sposobu otrzymywania kompleksów wraz ze stosowanym w pracy systemem ich kodowania, dalej występuje mniej lub bardziej szczegółowy opis badań strukturalnych i teoretycznych, analiza widm absorpcji i emisji elektronowej (UV-VIS), pomiarów wydajności kwantowej luminescencji oraz badań właściwości fotouczulających, całość kończy się krótkim podsumowaniem.

Chociaż praca nakierowana jest na sprawdzenie zdolności fotouczulających związków, znaczna jej część dotyczy analizy właściwości strukturalnych w fazie stałej, stąd nieco więcej uwagi poświęcam analizie wyników badań krystalograficznych.

Jak wynika z informacji zamieszczonych w pracy, Doktorantka samodzielnie otrzymała i scharakteryzowała 58 nowych kompleksów boracyklicznych. Dalsze próby rekrytalizacji związków doprowadziły do wyizolowania 67 nowych faz krystalicznych, w tym kilkunastu odmian polimorficznych i solwatów, których struktura została wyznaczona w oparciu o dyfrakcję promieni rentgenowskich na monokryształach. Należy dodać, że opisane eksperymenty były trudne i czasochłonne: etap syntezy kryształów wymagał niejednokrotnie wielu powtórzeń, a proces udokładniania struktur z nieporządkiem zbudowania wielu modeli. Stąd uważam wyznaczenie takiej liczby nowych struktur za wynik imponujący.

Z wyłączeniem jednej fazy wszystkie pozostałe pomiary zostały wykonane w niskich temperaturach (100 K). Analizy te zostały przeprowadzone poprawnie, jakość danych nie budzi zastrzeżeń, chociaż zabrakło w tekście wyjaśnienia dla wysokich wartości wskaźników rozbieżności ( $R_1$ ,  $wR_2$ ) faz NMe-BDP-I i NMe-BDP-Cat. Autorka nie podaje też z jakiego powodu pomiary dyfrakcji rentgenowskiej dla kryształu Bf-BDP- $\beta$  zostały wykonane w temperaturze pokojowej.

Wysoka jakość otrzymanych danych pozwoliła na przeprowadzenie szczegółowej analizy geometrii molekuł i struktury kryształów. Co więcej, otrzymane dane zostały wykorzystane do przygotowania wejściowych geometrii molekuł do obliczeń kwantowo-chemicznych. W analizie struktury molekularnej, celem określenia wpływu fragmentów budulcowych kompleksów na przyjmowaną geometrię kompleksów Doktorantka wykorzystwała wyprowadzone przez siebie parametry opisujące odkształcenie liganda, fragmentu boracyklicznego oraz ich wzajemne ułożenie w przestrzeni. Analiza struktury krystalicznej wykonana dla wybranych układów polegała na opisie sposobu aranżacji molekuł z uwzględnieniem głównych motywów architektonicznych oraz geometrii i energii najważniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych. Do identyfikacji najważniejszych oddziaływań i głównych syntonów supramolekularnych posłużyła się analizą powierzchni Hirshfelda. Dodatkowo tworzenie się oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w wybranych układach zostało potwierdzone za pomocą topologicznej analizy gęstości elektronowej w ramach teorii QTAIM.

Przeprowadzone próby rekrytalizacji kompleksów, w tym w szczególności tych z ligandami N,O (grupa I) potwierdziły tendencję związków do występowania w postaci odmian polimorficznych i solwatów. Zdolność do tworzenia modyfikacji fazowych Doktorantka słusznie tłumaczy labilnością konformacyjną molekuł oraz brakiem silnych, kierunkowych wiązań wodorowych. Sposób prowadzenia przesiewowych badań fazowych i ich dalszej analizy wskazuje, że Pani mgr Marek-Urban jest bardzo dociekliwa w swojej pracy i nie porzuca napotkanych problemów, ale stara się je rozwiązywać. Celem identyfikacji jak największej liczby możliwych dla danego związku polimorfów oprócz tradycyjnych metod krystalizacji, opartych na powolnym odparowaniu rozpuszczalnika stosuje metodę dyfuzyjną, używając rozpuszczalników o różnej prężności par.

Takie podejście daje dostęp do większej liczby faz możliwych dla danego związku. Zastanawia tylko, czy podjęta próba identyfikacji fazowej próbek, dla których nie otrzymała monokryształów? Szkoda też, że w pracy nie znalazły się dane dotyczące rezultatów wszystkich przeprowadzonych prób syntezy i rekrytalizacji kompleksów, co stanowiłoby dobre uzupełnienie opisu zastosowanych procedur preparacyjnych i dyskusji wyników.

Celem sprawdzenia stabilności termicznej i termodynamicznej form polimorficznych zostały one poddane badaniom skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), które w przypadku faz CH<sub>2</sub>-S- $\alpha$  i NMe-O- $\alpha$  wykazały występowanie przejść polimorficznych.

Przeprowadzone badania krystalograficzne wykazały duże zróżnicowanie geometrii molekularnej i istotną labilność konformacyjną molekuł, szczególnie wyraźną w przypadku kompleksów z ligandami (N,O) oraz usztywnienie struktury w przypadku kompleksów BODIPY. Wyniki badań strukturalnych posłużyły Doktorantce jako punkt wyjścia w obliczeniach kwantowo-chemicznych. Zostały również wykorzystane w dalszych rozważaniach struktura - właściwości spektroskopowe i fotokatalityczne kompleksów.

Wszystkie otrzymane kompleksy zostały scharakteryzowane spektroskopowo poprzez pomiary widm absorpcji i emisji, określone zostały też wydajności kwantowe fluorescencji w roztworze i ciele stałym. Analiza widm dostarczyła informacji przydatnych do określenia optymalnych długości fali naświetlania kompleksów (FA) w testach zdolności fotokatalitycznych. Zdolności fotouczulające kompleksów Doktorantka badała monitorując postęp reakcji utleniania kwasu 2-furanokarboksyłowego. Na potrzeby wykonania tych eksperymentów skonstruowany został specjalny fotoreaktor, umożliwiający równomierne naświetlanie próbek diodami LED o wybranej długości fali. Najlepsze wydajności konwersji FA zaobserwowano stosując kompleksy BODIPY. Mniejszą wydajność kompleksów z ligandami (N,O) Doktorantka tłumaczy dezaktywacją fotouczulaczy generowanymi *in situ* ROS. W przypadku kompleksów BODIPY zostały one dodatkowo wykorzystane w eksperymencie fotoinaktywacji mikroorganizmów, które to badania Doktorantka przeprowadziła we współpracy z dr hab. Jolantą Mierzejewską z Katedry Biotechnologii Środków Leczniczych i Kosmetyków, WCh PW. Zebrane wyniki potwierdziły, że kompleksy tej grupy, a w szczególności te z modyfikacją kationową, mogą z powodzeniem zostać użyte do fotoinaktywacji mikroorganizmów

Końcowy fragment rozdziału drugiego zawiera podsumowanie otrzymanych wyników i najważniejsze wnioski. W dużej mierze pokrywają się one z wymienionymi przy omawianiu poszczególnych podrozdziałów dyskusji.

Rozdział trzeci, zatytułowany „Część eksperymentalna” zawiera opis procesów preparacyjnych oraz dane techniczne dla przeprowadzonych badań, w tym rentgenografii strukturalnej monokryształów, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii UV-Vis, szczegóły badań mikrobiologicznych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych.

Najobszerniejszy fragment tej części pracy dotyczy syntezy tytułowych kompleksów oraz użytych do ich syntezy kwasów boronowych, ligandów chelatowych (N,O) i ligandów stosowanych do otrzymywania kompleksów BODIPY. Przedstawia on logiczny ciąg przeprowadzonych eksperymentów i analiz. Oprócz preparatyki zawarto w tym miejscu opis metod oczyszczania i rekrytalizacji kompleksów, wyniki analizy widm <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F NMR wraz z katalogiem zarejestrowanych widm. W części eksperymentalnej umiejscowiono też tabele z podstawowymi danymi krystalograficznymi i parametrami po procesie udokładniania struktur, rzuty perspektywiczne molekuł w przebadanych kryształach oraz tabele z geometrią oddziaływań międzycząsteczkowych. Rozdział zawiera też rysunki powierzchni Hirshfelda, dodatkowe widma absorpcji i emisji układów z ligandami (N,O) czy zdjęcia SEM otrzymanych materiałów kompozytowych z wybranymi kompleksami.

Załączone opisy metod syntezy, charakteryzacji strukturalnej i spektroskopowej oraz badań mikrobiologicznych zostały przygotowane w sposób logiczny, jasny i nie budzą istotnych zastrzeżeń. W opisie badań dyfrakcyjnych zabrakło jednak informacji na temat sposobu lokalizacji i udoładnienia atomów wodoru, rodzaju stosowanych więzów i sposobu udoładnienia struktur z nieporządkiem (o czym poniżej). Sądzę, że w części eksperymentalnej powinny znaleźć się również nazwy systematyczne otrzymanych kompleksów boroorganicznych, natomiast załączony katalog widm NMR czy tabele z geometrią oddziaływań międzycząsteczkowych mogłyby stanowić materiał uzupełniający.

Bibliografia została przygotowana zgodnie z formatem przyjętym w czasopiśmie Międzynarodowej Unii Krystalograficznej (IUCr). Szkoda tylko, że nie dodano numerów DOI cytowanych pozycji, co znacznie ułatwiłoby śledzenie literatury w trakcie lektury pracy. Warto wspomnieć, że zdecydowana większość cytowanych źródeł to prace z ostatnich kilkunastu lat.

Generalnie, zawarte w pracy opisy syntezy i struktury kompleksów oraz ich właściwości fizykochemicznych są szczegółowe i poprawne. Jednak w trakcie czytania rozprawy i analizy załączonych danych krystalograficznych nasunęło mi się szereg pytań, które wymieniam poniżej.

1. Jak wyglądała procedura udoładniania nieporządku obserwowanego w kryształach kompleksów z ligandami (N,O) opartych na strukturze 9,10-diboraantracenu i kompleksach BODIPY? O czym świadczy nieporządek atomów fluoru w pierwszej grupie kryształów? Czym kierowała się Autorka przy wyborze końcowego modelu rozpuszczalnika w strukturach 2FAnt-S-CHCl<sub>3</sub> i NMe-BDP-Cat i czy nie należałoby rozważyć powstawania solwatu również w przypadku kryształu NMe-BDP-I?
2. Do opisu konformacji molekuł w fazie stałej Doktorantka posłużyła się m.in. zdefiniowanymi przez siebie parametrami odkształcenia. Niestety w pracy brak wartości odchyłeń standardowych dla tych parametrów, które niejednokrotnie różnią się bardzo nieznacznie, co z kolei może prowadzić do błędnych wniosków. Czy nie warto byłoby rozszerzyć analizy wykorzystując wartości kątów walencyjnych i torsyjnych?
3. Analizując strukturę kryształu NMe-O- $\alpha$  Doktorantka przeoczyła fakt, że jest ona prawie identyczna ze strukturą S-O- $\alpha$ , podobne jak same parametry komórek elementarnych tych kryształów.
4. W tabelach z geometrią oddziaływań międzycząsteczkowych oraz w wielu miejscach pracy pojawiają się kontakty C...C, Cl...C, C...S lub O...S. Co to za kontakty i jakich parametrów używa się do opisu ich geometrii? Czy można je nazywać „wiązaniami międzycząsteczkowymi”?
5. Jakimi kryteriami posługiwała się Doktorantka wnioskując na temat głównych motywów strukturalnych w analizowanych kryształach? Czy takim asocjatem w kryształach NMe-O- $\beta$  jest faktycznie łańcuch złożony z cząsteczek A i B, biegnący wzdłuż kierunku [20-1]?
6. Czy w oparciu o analizę powierzchni Hirshfelda oraz wykresów typu „odcisk palca” można wnioskować o typie asocjacji i orientacji motywów architektonicznych w kryształach? Czy faktycznie taka prosta analiza może dostarczyć tego typu informacji?
7. Większość przedstawionych w pracy kompleksów została otrzymana mechanochemicznie techniką mielenia z dodatkiem katalitycznej ilości rozpuszczalnika (LAG). W załączonych opisach brak jednak dokładnych informacji na temat ilości dodawanego rozpuszczalnika ( $\eta$ )? Czym kierowała się Doktorantka dobierając rodzaj rozpuszczalnika, czas mielenia próbki, pojemność i materiał naczyń reakcyjnych? Czy i w jakim zakresie te parametry miały/mogły mieć wpływ na wynik eksperymentów?
8. Zastanawia mnie również zgodność fazowa próbek po syntezie mechanochemicznej i ich dalszej rekrytalizacji. Czy takie badania przeprowadzono? Jakie fazy otrzymywano w przypadku związków polimorficznych? Czy opisywane kompleksy można otrzymać również bez dodatku rozpuszczalnika (NG) lub za pomocą metod klasycznej syntezy roztworowej?

9. Pewne wątpliwości budzi też zgodność temperatur i entalpii topnienia odmian polimorficznych kompleksu POPh-8Q wyznaczonych na podstawie analiz DSC. Czy brak wizualnie obserwowanych efektów energetycznych na krzywej DSC można traktować jako pewny dowód braku przejść fazowych? Czy Doktorantka próbowała sprawdzić zachowanie polimorfów stosując inne metody np. termomikroskopię optyczną?
10. Jak wynika z załączonych opisów większość kompleksów charakteryzowała się słabą rozpuszczalnością w chloroformie używanym jako rozpuszczalnik w badaniach zdolności fotokatalitycznych? Czy Doktorantka próbowała ustalić rozpuszczalność związków?

Praca została przygotowana starannie pod względem edytorskim i posiada bogatą, bardzo ciekawą szatę graficzną. Przedstawione analizy zawierają wiele szczegółów, ale są opisane dobrym, zwięzłym językiem naukowym. Chociaż, jak to bywa w tak obszernych pracach, Doktorantce nie udało się zupełnie uniknąć drobnych pomyłek, błędów językowych, edytorskich czy niepoprawnej interpunkcji. Należy jednak dodać, że potknięcia są nieliczne i dotyczą:

1. błędu w nazwie techniki syntezy mechanochemicznej, LAG tj. „liquid assisted graining” prawidłowo „liquid assisted grinding” (str. 49),
2. użycia potocznych stwierdzeń, np. „środków czynnych farmaceutyków” w odniesieniu do aktywnych składników farmaceutycznych, inaczej substancji aktywnych leków (str. 25),
3. omyłek, np. „N-zgięta konformacja” zamiast „O-zgięta konformacja” (str. 74); C4–H4...O1 prawidłowo C4–H4...O3 (str. 74); CH2-O prawidłowo CH2-S (str. 75); „sześć par struktur polimorficznych” zamiast pięciu (str. 98); „równoległe do kierunku [100]” zamiast „równoległe do kierunku [001]” (str. 132); C1H–H1AA...O2 zamiast C1A–H1AA...O2 (str. 132); „połączone siecią kontaktów między cząsteczkami A”, prawidłowo między cząsteczkami A i B (str. 66),
4. niezręcznych sformułowań typu: „Przy zachowaniu bliskiemu ortogonalnemu ułożeniu obu części molekuly (...)” (str. 34); „warstwy układają się równoległe względem siebie wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej (...)” (str. 66); „solwaty SO2-BDP współkryształizowane z cząsteczkami chloroformu (...)” (str. 128); „monokryształy kompleksu SO2-BDP współkryształizują z rozpuszczalnikami (...)” (str. 132); „Pożądanym wynikiem eksperymentu byłoby uśmiercenie komórek mikrobów (...)” (str. 143), itp.

Pragnę zaznaczyć, że przedstawione przez mnie uwagi nie dotyczą zasadniczych kwestii merytorycznych i pozostają bez wpływu na ogólną pozytywną ocenę rozprawy i wysokich kwalifikacji Doktorantki jako młodego naukowca.

Reasumując, Doktorantka osiągnęła wszystkie zamierzone cele i zweryfikowała postawione tezy badawcze. Uzyskane wyniki są oryginalne i dostarczają ważnych informacji na temat nowej grupy kompleksów boracyklicznych zdolnych do generowania reaktywnych form tlenu. Przeprowadzone badania w sposób istotny poszerzają wiedzę na temat właściwości strukturalnych tej klasy związków. Poprzez niestandardowe podejście do syntezy i krystalizacji kompleksów Doktorantka uzyskała dostęp do szeregu odmian polimorficznych i solwatów, co w połączeniu z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych pozwoliło rozpoznać przestrzeń konformacyjną związków, dając możliwość szerszego wglądu w zależności pomiędzy budową wewnętrzną fazy stałej, a właściwościami fizykochemicznymi. Na szczególne podkreślenie zasługuje jednak fakt, iż większość przedstawionych kompleksów została otrzymana mechanochemicznie. Zastosowanie syntezy mechanochemicznej umożliwiło znaczące skrócenie czasu reakcji, zmniejszenie zużycia energii i rozpuszczalników. Wysoka wydajność przeprowadzonych reakcji i czystość uzyskanych produktów potwierdza możliwość dalszego rozwoju bezrozpuszczalnikowych metod syntezy tej klasy związków, co dodatkowo podnosi wartość naukową projektu i jego potencjał aplikacyjny.

Badania przeprowadzone przez Panią mgr Marek-Urban pokazują, iż wiele związków może być otrzymywanych w sposób tańszy, szybszy, a przede wszystkim bardziej przyjazny dla środowiska.

### **Parametry bibliograficzne, aktywność naukowa**

Wypełniając obowiązki recenzenta, poza analizą dostarczonych materiałów przeprowadziłam niezależną analizę całkowitego dorobku publikacyjnego Doktorantki, przy użyciu bazy Web of Science. Poza 1 artykułem wchodzącą w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Paulina H. Marek-Urban jest współautorką jeszcze 24 prac opublikowanych w latach 2014 – 2023; wszystkie w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Artykuły zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopiśmie ze średnim IF w przeliczeniu na jedną pracę równym 3.74, sumaryczny współczynnik oddziaływania zgodnie z rokiem opublikowania wynosi 93.53. Wśród wybieranych czasopiśmie dominują te o tematyce ogólnchemicznej, z dziedziny krystalografii i nauki o materiałach oraz chemii fizycznej. Wiodącym współautorem prac mgr inż. Marek-Urban jest dr hab. inż. Izabela Madura, prof. PW (11 artykułów), dr hab. inż. Krzysztof Durka (6 artykułów) i prof. dr hab. Krzysztof Woźniak (6 artykułów). Prace Doktorantki były dotychczas cytowane 162 razy (z wyłączeniem autocytowań) a indeks Hirscha wynosi 8, co jest bardzo dobrym wynikiem, zważywszy na krótki okres od ich opublikowania. Drobnym mankamentem może być jedynie fakt, iż tylko 1 artykuł przedstawia wyniki należące do tematyki rozprawy doktorskiej. Stąd można odnieść wrażenie, że Doktorantka bardziej dba o dobrą współpracę naukową i publikowanie innych badań, niż wyników badań własnych. Z drugiej strony świadczy to o tym, że potrafi pracować w zespole i współpracować z różnymi grupami badawczymi i chętnie jest zapraszana do tej współpracy, co dodatkowo potwierdza jej wysokie kompetencje jako młodego naukowca. Podsumowując całkowity dorobek publikacyjny Doktorantki, jest on zdecydowanie ponadprzeciętny na tym etapie kariery naukowej i zasługuje na uznanie.

Pani mgr Marek-Urban bierze również aktywny udział w propagowaniu wyników badań. W latach 2015 – 2023 uczestniczyła w 12 krajowych i 7 międzynarodowych zjazdach naukowych, podczas których zaprezentowała 4 komunikaty ustne i 16 posterów. Na podkreślenie zasługuje też bardzo duże zaangażowanie i skuteczność w pozyskiwaniu środków na badania. Oprócz projektów przedstawionych w rozprawie i wspomnianych na wstępie recenzji, w latach 2019 – 2022 pełniła rolę kierownika w grantie NCN PRELUDIUM oraz w latach 2018 – 2019 wykonawcy w grantie NCN OPUS. Od 2023 r. sprawuje funkcję kierownika w dwóch projektach Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, finansowanych ze środków przyznanych Politechnice Warszawskiej. W roku 2018 odbyła prawie dwumiesięczny staż naukowy w Instytucie Chemii Obliczeniowej i Katalizy, Uniwersytetu Girony, Hiszpania, podczas którego we współpracy z prof. Miquelem Solà realizowała fragment części obliczeniowej swojej pracy. Warto dodać, że na sfinansowanie pobytu w instytucji zagranicznej Doktorantka uzyskała środki z funduszy KE w konkursie HPC-Europa3.

Za swoje osiągnięcia naukowe otrzymała wiele wyróżnień i nagród w tym Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia w latach 2015/2016, 2016/2017 i 2017/2018. Od początku swojej kariery jest również zaangażowana w działalność organizacyjną i promocję nauki.

### **Uwagi końcowe**

Wykonana przez Panią mgr inż. Paulinę H. Marek-Urban rozprawa doktorska posiada dużą wartość naukową i wysokie walory poznawcze. Praca napisana jest starannie, poprawnym językiem, z zastosowaniem wszystkich zasad pisania prac naukowych. Doktorantka wykazała swoją rozległą wiedzę w zakresie syntezy chemicznej, spektroskopii molekularnej, mikrobiologii, krystalografii i chemii teoretycznej. Liczba i różnorodność odnośników literaturowych korespondują z wysokim poziomem

naukowym przedstawionych badań. Czytając rozprawę daje się zauważyć, że Autorka wnikliwie prześledziła literaturę dotyczącą problematyki pracy. Potwierdziła również znajomość metod syntezy związków boroorganicznych, aparatury i metod stosowanych w spektroskopii molekularnej, krystalografii, posiada też duże umiejętności w zakresie metod chemii obliczeniowej. Dysponuje solidnym, nowoczesnym warsztatem badawczym, potrafi właściwie dobierać i stosować inne metody do rozwiązywania napotkanych problemów badawczych. Zarówno w sposobie prowadzenia badań, jaki i ich prezentacji daje się zauważyć dużą samodzielność, kreatywność i determinację.

Podsumowując, stwierdzam że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny H. Marek-Urban spełnia wszystkie warunki niezbędne do nadania stopnia naukowego doktora, stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym” z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jednolity: Dz.U. 2022 r., poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny H. Marek-Urban do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie mając na uwadze wysoką wartość naukową zgromadzonego materiału badawczego i jakość rozprawy występuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy.

Dr hab. Liliana Mazur

Liliana Mazur



**Dr hab. Liliana Mazur**

Lublin, dn. 03.07.2023 r.

Instytut Nauk Chemicznych  
Wydział Chemii UMCS  
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2  
20-031 Lublin  
Tel. (81) 537 57 43  
e-mail: liliana.mazur@mail.umcs.pl

## WNIOSEK

W związku z przedstawioną mi do recenzji rozprawą doktorską Pani mgr inż. Pauliny H. Marek-Urban, zatytułowanej *„Efektywne trypletowe fotouczulacze oparte na strukturach związków boracyklicznych jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w katalizie i fotoaktywacji mikroorganizmów”* zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy.

Za wyróżnieniem pracy przemawia interdyscyplinarny, nowatorski charakter przeprowadzonych badań, duża wartość naukowa otrzymanych wyników oraz wysoka jakość ich prezentacji, a także opublikowanie części materiału. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo duży ogólny dorobek naukowy Doktorantki, zdecydowanie ponadprzeciętny na tym etapie kariery naukowej.

Liliana Mazur