



Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

dr hab. inż. Agnieszka Czyłkowska, prof. uczelni
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

Łódź 12.09.2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej magistra Artura Mirockiego zatytułowanej:

„Otrzymywanie oraz charakterystyka strukturalna wieloskładnikowych kryształów zawierających akrydynę lub jej pochodne: 9-aminoakrydynę oraz 6,9-diamino-2-etoksyakrydynę”

Praca doktorska została przygotowana w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Artura Sikorskiego, prof. UG.

W dobie wciąż trwających poszukiwań nowych materiałów funkcjonalnych o szerokim zastosowaniu w chemii i medycynie wybór tematyki badawczej uważam za aktualny i uzasadniony. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska jest zbiorem pięciu spójnych tematycznie publikacji opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym o łącznym współczynniku oddziaływania $IF = 14,042$. Dysertacja ta opiera się na czterech artykułach naukowych opublikowanych w latach 2020-2022 w czasopismach o zasięgu międzynarodowym: D1–*Crystals*, D2–*Materials*, D3–*Materials*, D4–*Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*, oraz jednym wysłanym do czasopisma D5–*CrystEngComm*. W czterech z pięciu prac (D1-D4) mgr Artur Mirocki jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Analiza dołączonych oświadczeń współautorów pokazuje dominujący udział Doktoranta w zakresie współpracowywania koncepcji prac, syntezie badanych związków, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych, rozwiązywaniu i udokładnianiu struktur, w interpretacji wyników oraz redakcji publikacji. Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej prezentowane były w formie wystąpień posterowych na 5 konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym oraz w formie 2 komunikatów ustnych w języku polskim. Pan Artur Mirocki był kierownikiem czterech projektów w ramach Badań Naukowych Służących Rozwojowi Młodych Naukowców oraz Uczestników Studiów Doktoranckich Uniwersytetu

Gdańskiego. Doktorant odbył również trzymiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Wschodniego Piemontu (Universita del Piemonte Orientale – UPO Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica – DiSIT) Aleksandria, Włochy. Tak skonstruowana forma rozprawy doktorskiej narzuca odpowiednią jej budowę. Zasadniczymi elementami dysertacji są: 17 stronicowe wprowadzenie do chemii strukturalnej oraz 39 stronicowe omówienie wyników stanowiące przewodnik po publikacjach Doktoranta, które poprzedzone jest rozdziałami zatytułowanymi „Założenia i cele pracy” oraz „Synteza związków oraz metodologia badań”. Całość dopełniają: podsumowanie, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Autora. Do rozprawy załączono również odpowiednie publikacje naukowe wraz z oświadczeniami wszystkich współautorów.

Wprowadzenie zawiera bogaty wachlarz informacji na temat typów kryształów oraz oddziaływań międzycząsteczkowych. W ramach wstępu do tematyki badań związków zawierających akrydynę i jej pochodne pojawiają się trzy podrozdziały: „Akrydyny jako aktywne substancje farmaceutyczne”, „Właściwości niesteroidowych leków przeciwzapalnych” i „Wieloskładnikowe kryształy zawierające aktywne substancje farmaceutyczne”. Wprowadzenie teoretyczne powstało w oparciu o 134 odnośniki literaturowe. Dowodzi to, że Autor doskonale orientuje się w fachowej literaturze i opanował zakres wiedzy niezbędny do podjęcia badań własnych. Ta część pracy napisana jest bardzo dobrze pod względem kompozycji i języka. Stanowi ona doskonały wstęp do dalszej części rozprawy doktorskiej.

W rozdziale „Założenia i cele pracy” Doktorant wprowadza czytelnika w tematykę swoich badań wyjaśniając wybór tematu badawczego. Kolejne dwa rozdziały to przewodnik po publikacjach (D1-D5) oraz opis dodatkowych 10 struktur, który stanowi główną część rozprawy doktorskiej. Wartość merytoryczną pracy oceniam bardzo wysoko, a zakres tematyczny badań uważam za obszerny. Doktorantowi udało się otrzymać w formie krystalicznej oraz rozwiązać i udokładnić struktury 23 nowych związków zawierających akrydynę: osiemnaście zawierających 6,9-diamino-2-etoksyakrydynę, dwa zawierające 9-aminoakrydynę oraz trzy zawierające akrydynę. Wśród nich szesnaście to wieloskładnikowe kryształy 6,9-diamino-2-etoksyakrydiny z mono- i di- podstawionymi kwasami benzoesowymi, a siedem to wieloskładnikowe kryształy leków przeciwzapalnych z akrydynami (dwa z diklofenakiem, dwa z kwasem tolfenamowym i trzy z naproksenem). W celu otrzymania kryształów najlepszą metodą okazała się powolna ewaporacja rozpuszczalnika. Jedynie kryształy związku numer 23 otrzymane zostały w wyniku ucierania z rozpuszczalnikiem. Autor opisując struktury krystaliczne

zsyntezowanych związków kierował się jednostką budulcową, podobieństwem budowy przestrzennej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych. Na podstawie wykonanych badań okazało się, że trzynaście związków krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej $P-1$ (związki: 1, 2, 4, 8-12, 15-18, 21), dziewięć w układzie jednoskośnym, odpowiednio w grupach przestrzennych: $P2_1/c$ (związki: 3, 5-7, 13, 19), $P2_1/n$ (związek 14) oraz $P2_1$ (związki: 20, 22). Związek 23 jako jedyny krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Doktorant na podstawie analizy części asymetrycznych komórek elementarnych otrzymanych związków wykazał, że: związek 19 to sól, związki 4, 8-11, 14 to monosolwaty soli, związki 1, 5-7, 12, 13, 15-18 to disolwaty soli, a związek 3 to półtora hydrat. Związki 2 i 21 to kokryształy soli, związek 20 to mnohydrat kokryształu soli, zaś związki 22 i 23 to kokryształy akrydyny z naproksenem odpowiednio o stechiometrii 3:2 i 1:1.

Pod względem edycyjnym rozprawa doktorska Pana mgr Artura Mirockiego przygotowana jest bardzo starannie. Tekst autoreferatu praktycznie nie zawiera błędów językowych. Moje uwagi wymienione poniżej wynikają z obowiązków recenzenta i w żaden sposób nie wpływają na ogólną bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej:

1. W podrozdziale zatytułowanym „Wybrane oddziaływania międzycząsteczkowe” znajdują się pozycje literaturowe od [8] do [29]. Nie dopatrzyłam się w pracy cytowania literatury znajdującej się pod numerem [17];
2. Str. 73, jest napisane: „Wyniki DSC i TG pokazały, że w przypadku kokryształów akrydyny z naproksenem bardziej stabilny jest związek 23...” To zdanie jest bardzo ogólne. Moim zdaniem obie temperatury powinny być podane w tekście.
3. W przypadku struktur niektórych związków (1, 2, 13, 15) wskaźnik rozbieżności R przekracza 8%. Co jest tego przyczyną? Czy dla wyżej wymienionych związków powtarzane były pomiary metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów?

Pozytywnie oceniam również działalność popularyzującą naukę Doktoranta. Pan mgr Artur Mirocki prowadził cykl autorskich warsztatów dla dzieci zorganizowanych przez Akademickie Centrum Kultury Uniwersytetu Gdańskiego „Alternator” oraz brał udział w organizacji Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska magistra Artura Mirockiego zatytułowana „*Otrzymywanie oraz charakterystyka strukturalna wieloskładnikowych kryształów zawierających akrydynę lub jej pochodne: 9-aminoakrydynę oraz 6,9-diamino-2-etoksyakrydynę*” spełnia wszystkie kryteria przewidziane ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (z późniejszymi zmianami). Wyniki badań uzyskane przez Doktoranta wnoszą istotny wkład w rozwój dziedziny. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pana magistra Artura Mirockiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy Doktoranta oraz wysoki poziom otrzymanych wyników, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgra Artura Mirockiego.

A. Caylkonka