



Uniwersytet Łódzki,
Katedra Chemii Organicznej & Stosowanej
Tamka 12, PL-91-403 Łódź
Tel. (48)(42) 635-57-61; Fax: (48) (42) 665-51-62
e-mail: grzegorz.mloston@chemia.uni.lodz.pl

prof. dr hab. Grzegorz Mloston

Łódź, 07 listopada 2024 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ:

‘Cykladdycja Dielsa-Aldera do wnętrza perylenu i jego pochodnych jako przykład APEX–atrakcyjnej strategii ekspansji rdzenia aromatycznego prowadzącej do nowych, funkcjonalizowanych grafenów’ złożonej przez mgr Anetę Kurpanik-Wójcik, Radzie Naukowej Dyscypliny ‘Nauki Chemiczne’ działającej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w Instytucie Chemii UŚ pod opieką naukową prof. dr hab. Stanisława Krompca pełniącego rolę promotora. Ma ona charakter opracowania naukowego skoncentrowanego na rozwiązywaniu problemów syntezy organicznej metodami eksperymentalnymi, chociaż niektóre ważne kwestie, takie jak np. obliczanie barier energetycznych badanych reakcji cykloaddycji, które mają znaczenie dla dyskusowania mechanizmów reakcji, wykonano metodami kwantowo-chemicznymi (metoda DFT) we współpracy z innymi naukowcami. Badania w zakresie syntezy organicznej zostały wzbogacone o zawansowane badania fizyko-chemiczne uzyskiwanych, nowych związków organicznych w ramach pomiarów termo-grawimetrycznych i DSC (skaningowa kalorymetria różnicowa). Warto zaznaczyć na wstępie, że przedstawione badania stanowią kontynuację prac prowadzonych w zespole Promotora od wielu lat i w niektórych fragmentach, stanowią ich prawdziwe ukoronowanie.

W przekonaniu wielu osób zajmujących się badaniami w zakresie chemii organicznej, a w szczególności syntezy organicznej, reakcje cykloaddycji, określane przez kilka dekad jako ‘reakcje bez mechanizmu’, stanowią najważniejszy typ reakcji organicznych otwierających praktycznie nieograniczone możliwości syntezy nowych związków organicznych z olbrzymim bogactwem motywów podstawnikowych, często determinujących ich walory użytkowe. Przekonującym dowodem tego stwierdzenia jest duża grupa laureatów Nagrody Nobla, począwszy od O. Dielsa i K. Aldera (rok 1950), poprzez R. Hoffmann (rok 1981), a skończywszy na K. B. Sharplesie, M. P. Mendalu i C. R. Bertozzi (rok 2022), którzy zostali uhonorowani tym najważniejszym wyróżnieniem przyznawanym przez Komitet Noblowski.

Jedną z najważniejszych cech reakcji cykloaddycji przebiegających wg mechanizmu uzgodnionego (concerted mechanism) jest powstawanie nowych wiązań σ (pojedynczych) w sposób sterokontrolowany (jeżeli reakcja prowadzi do powstawania produktu z nowymi centrami stereogenicznymi).

Zadanie, które postawił Promotor przed Doktorantką polegało w pierwszej kolejności na eksperymentalnym sprawdzeniu czy wnęka perylenu, znanego węglowodoru policyklicznego, może zostać wykorzystana jako reaktywny dien w reakcjach z różnorodnymi alkinami pełniącymi rolę dienofila. Powstający w wyniku reakcji [4+2] cykloaddycji docelowy produkt stanowił rozbudowany strukturalnie, aromatyczny związek policykliczny, spełniający wymagania procesu APEX (*Annulative π -Extension*). Otrzymywane w taki sposób 6-członowe, policykliczne cykloaddukty są powszechnie traktowane jako tzw. nanografeny o wielu cechach fizyko-chemicznych zapewniających im ważną pozycję wśród substancji organicznych wykorzystywanych w chemii materiałowej.

Mając na uwadze aromatyczny charakter perylenu było oczywiste, że proces cykloaddycji będzie przebiegał przez stan przejściowy charakteryzujący się stosunkowo wysoką energią aktywacji i z tego powodu należało na wstępie opracować zoptymalizowane warunki prowadzenia reakcji. Doktorantka odniosła pełny sukces i opracowała nowe sposoby generowania *in situ* reaktywnych acetylenów dobierając odpowiednie odczynniki w procesie desilylowania prekursorów oraz odpowiednie rozpuszczalniki jako media reakcyjne. Rozwijając metody efektywnego prowadzenia cykloaddycji, Doktorantka zastosowała z dużym powodzeniem technikę wysokociśnieniową, która pozwoliła na znaczne skrócenie czasu reakcji oraz znaczącą poprawę wydajności. Ponadto, udało się jej opracować nowatorskie warunki reakcji prowadzenia cykloaddycji ze stosunkowo trwałymi i znanymi pochodnymi acetylenowymi, takimi jak np. estry dialkilowe kwasu acetylenodikarboksylowego, należące do klasycznego zestawu dienofili oraz dipolarofili wykorzystywanych odpowiednio w reakcjach cykloaddycji typu Dielsa-Aldera oraz w reakcjach 1,3-dipolarnej cykloaddycji (reakcja Huisgena). Bardzo spektakularnym wynikiem było opracowanie metody wydajnej syntezy i rozdziału mieszanin reakcyjnych prowadzących do otrzymania pochodnych koronenu poprzez [4+2] cykloaddycję bardzo mało reaktywnych diaryloacetylenów do drugiej wnęki pochodnej perylenu.

Oprócz różnorodnych, innowacyjnych rozwiązań dotyczących reakcji cykloaddycji, Doktorantka opracowała metody syntezy trudno dostępnych i wykazujących wysoką czystość chemiczną, niektórych pochodnych bromo i amino perylenu, które mogą być wykorzystywane jako użyteczne bloki budulcowe w chemii materiałowej.

W rozszerzeniu badań o charakterze syntetycznym, Doktorantka zbadała wiele spośród otrzymanych cykloadduktów w zakresie wykazywanych właściwości fizyko-chemicznych, przede wszystkim, optycznych i termicznych. Co więcej, w wyniku współpracy z zespołem prof. P. Daty zostało wykonane prototypowe urządzenie OLED pracujące w oparciu o zamontowane w nich, niektóre spośród otrzymanych cykloadduktów. Tak więc, prace badawcze o czysto podstawowym charakterze znalazły bezpośrednie przełożenie na poszukiwanie rozwiązań praktycznych.

Obok badań eksperymentalnych, tak jak to zostało zaznaczone wcześniej, sporo wysiłku włożono w badania o charakterze teoretycznym mające na celu, m.in.

znalezienie odpowiedzi na wyjaśnienie obserwowanej regioselektywności [4+2] cykloaddycji z wykorzystaniem dienofili acetylenowych oraz posiadających wiązanie azowe N=N. Obliczenia teoretyczne dotyczące oddziaływań orbitali granicznych wskazywały na dominującą rolę dienu w kontrolowaniu obserwowanej regioselektywności. Co więcej, przy wykorzystaniu obliczeń DFT przeprowadzono charakterystykę stosowanych półproduktów oraz uzyskiwanych z nich cykloadduktów co następnie pozwoliło na opracowanie pożytecznej korelacji pomiędzy strukturą pochodnych perylenu i wykazywanymi właściwościami fizyko-chemicznymi, m.in. optycznymi, które miały podstawowe znaczenie w trakcie poszukiwania możliwości ich praktycznego wykorzystywania.

Jednym z najpoważniejszych problemów obserwowanych w aromatycznych związkach policyklicznych jest problem ich rozpuszczalności w solwentach organicznych. Warto zauważyć, że w niektórych przypadkach ma on decydujące znaczenie przy poszukiwaniu wartościowych zastosowań praktycznych. W jednym z opisanych w rozprawie rozwiązań, lepszą rozpuszczalność pochodnych perylenotetraestrów uzyskiwano poprzez wprowadzenie podstawnika *p*-fluorobenzylowego lub grupy 2-etyloheksylowej. W tym kontekście, ciekawe obserwacje wniosły badania obliczeniowe, które pokazywały zależność wykazywanej rozpuszczalności od wartości kąta dwuściennego w cząsteczce badanego cykloadduktu. W konkluzji ustalono, że im bardziej planarna, czyli bardziej płaska jest struktura badanego związku policyklicznego, tym gorsza jest jego rozpuszczalność.

W podsumowaniu tej najważniejszej części rozprawy zawierającej opis uzyskanych wyników oraz ich interpretację stwierdzam, że stanowi ona wartościowy wkład w rozwój badań z pogranicza chemii organicznej i chemii materiałowej i w całości wypełnia wymagania stawiane w tym zakresie rozprawom doktorskim.

Rozprawa została przygotowana w tradycyjnej formie z pełnym opisem uzyskanych wyników oraz skrupulatnie przedstawionymi pracami eksperymentalnymi. Na całość rozprawy składają się 254 strony wydruku komputerowego zawierające 4 główne rozdziały (Części), wśród których najbardziej obszerne są 'Część literaturowa' (50 stron), 'Część badawcza' (115 stron) oraz 'Część eksperymentalna' (40 stron). Literatura cytowana została zebrana w rozdziale zatytułowanym 'Bibliografia' i liczy ona 195 pozycji, na które składają się prace oryginalne, patenty oraz prace przeglądowe. Cytowania są zestawione prawidłowo i odpowiadają standardom stosowanym aktualnie w fachowej literaturze chemicznej z zakresu chemii organicznej.

'Część literaturowa' dobrze wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy i zawiera umiejętnie dobrane informacje dotyczące modyfikacji perylenu (Podrozdział 2.3.), strategii APEX (podrozdział 2.4.) oraz cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnętrza perylenu (podrozdział 2.5.). Szczególnie ten ostatni podrozdział, poprzez umiejętny dobór omawianego materiału, stanowi cenne wprowadzenie w niezwykle bogatą i szybko rozwijającą się tematykę dotyczącą wykorzystania reakcji [4+2] cykloaddycji, czyli Dielsa-Aldera w chemii materiałowej.

‘Część badawcza’ została scharakteryzowana we wcześniejszym fragmencie recenzji. W tym miejscu warto jednak podkreślić, że przejście do lektury tego rozdziału jest doskonale ułatwione przez materiał opisywany w ‘Części literaturowej’.

Tekst obydwu części jest dobrze zredagowany i został on starannie skorygowany w ostatnie fazy prac redakcyjnych. Oprócz licznych równań towarzyszących opisowi uzyskanych wyników, zawiera on liczne tabele i rysunki ułatwiające zrozumienie przedstawionych interpretacji.

Ta sama uwaga odnosi się do opisu badań teoretycznych, w których zobrazowano kontury wybranych orbitali HOMO oraz LUMO dla wybranych struktur organicznych.

Część eksperymentalna zawiera szczegółowy opis przeprowadzonych badań. Uzyskane cykloaddukty starannie scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (^1H i ^{13}C NMR) a postulowane wzory cząsteczkowe potwierdzono poprzez rejestrację widm HRMS (ESI).

Jako podstawową metodę wydzielenia i oczyszczania uzyskiwanych produktów wykorzystywano chromatografię kolumnową. Czy próbowano potwierdzić czystość badanych cykloadduktów na drodze analizy spaleniwowej? Zdaję sobie sprawę z tego, że przy złożoności ich struktur i występujących efektach solwatacyjnych może to być problem bardzo trudny w prawidłowej realizacji.

Na uznanie recenzenta zasługuje fakt podjęcia przez Doktorantkę trudu nazywania skomplikowanych, policyklicznych związków aromatycznych stosowanie do reguł nazewnictwa systematycznego. Niemniej, dla ułatwienia śledzenia tekstu w ‘części badawczej’ stosowano również umiejętnie dobrane akronimy.

Opis badań przedstawionych w ramach rozprawy zakończony jest zestawieniem 15 wniosków zawartych w części ‘Podsumowanie i wnioski’ (str. 231-237)). Ta część daje możliwość szybkiej oceny rozległości przeprowadzonych badań i bogactwa uzyskanych wyników. Zostały one w dużej części (a może nawet w całości) opublikowane w postaci siedmiu artykułów zamieszczonych w renomowanych czasopismach fachowych. Wśród nich dominują prace oryginalne, ale jest na tej liście także obszerna praca przeglądowa (*Materials* **2022**, 15, 172).

Zupełnie wyjątkowo, ale w sposób charakterystyczny dla badań prowadzonych w zespole Promotora, wiele wyników zostało opisanych w 18 zgłoszeniach patentowych, w których Kandydatka jest wymieniana w gronie współautorów.

W mojej ocenie, opisane w rozprawie wyniki stanowią wartościowy wkład w rozwój nowoczesnej syntezy organicznej opartej na wykorzystaniu reakcji Dielsa-Aldera do wydajnych syntez nowych, policyklicznych związków organicznych, pochodnych perylenu. Mają one znaczenie zarówno dla rozwoju metod syntezy organicznej i dyskusji nad mechanizmami ważnych reakcji jak również stwarzają możliwości praktycznego wykorzystania opisywanych cykloadduktów, uzyskanych na drodze annulacyjnej π -ekspansji rdzenia aromatycznego. Pomimo wnikliwej analizy tekstu nie znalazłem miejsc/fragmentów, które wymagałyby pilnej korekty i prawdę mówiąc, taka sytuacja zdarzała się nader rzadko w mojej wieloletniej karierze recenzenta rozpraw doktorskich.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska złożona przez Panią mgr Anetę Kurpanik-Wójcik spełnia z nawiązką wszystkie warunki formalne, opisane w Ustawie 'Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami, Dział V, Rozdział 2, Oddział 1) oraz zwyczajowe, stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora w zakresie nauk chemicznych. Przede wszystkim, stanowi ona wartościowe rozwiązanie nowatorskiego problemu badawczego określonego w tytule.

W oparciu o to stwierdzenie, zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów postępowania w jej przewodzie doktorskim.

.....
(prof. dr hab. Grzegorz Mlostoń)

Łódź, dn. 07 listopada 2024 r.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy:

Mając na uwadze znaczenie uzyskanych wyników dla rozwoju dyscypliny, wysoki poziom edytorski tekstu oraz to, że wyniki przedstawione w recenzowanej rozprawie zostały opublikowane w renomowanych czasopismach fachowych, a także są opisane w licznych zgłoszeniach patentowych, zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy złożonej przez Panią mgr Anetę Kurpanik-Wójcik w trybie przewidzianym odpowiednim regulaminem obowiązującym na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego.

.....
(prof. dr hab. Grzegorz Mlostoń)