



prof. dr hab. Zbigniew Czarnocki  
Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii

Warszawa, 18 listopada 2021

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej Pana mgr Jakuba Wantuloka, zatytułowanej**  
**„Procesy utleniania i redukcji dla pochodnych 1,10-fenantroliny oraz ich**  
**analogów”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Jakuba Wantuloka została wykonana w Wydziale Nauk Ścisłych Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem naukowym Pana dr hab. Jacka Nycza prof. UŚ, posiadającego bogaty i wartościowy dorobek w różnych dziedzinach chemii organicznej, w tym w chemii syntetycznej pochodnych aromatycznych i heteroaromatycznych, a także w obszarze badań nad mechanizmami reakcji organicznych. Prace te spotkały się w zasłużonym uznaniem międzynarodowego środowiska naukowego. Rolę promotora pomocniczego w recenzowanej pracy doktorskiej pełniła Pani dr Romana Sokolová.

Rozwinięciem wspomnianych wyżej wątków poświęcona jest rozprawa mgr Jakuba Wantuloka. W szczególności celem badań była synteza szeregu pochodnych 1,10-fenantroliny, badanie procesów ich utleniania poszerzonych o studia elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne. Dodatkowo, w pracy badane były syntezy i transformacje w grupie pochodnych chinoliny i benzo[*h*]chinoliny jako układów pomocniczych.

Dysertacja mgr Jakuba Wantuloka jest obszernym tekstem napisanym po angielsku a zamieszczonym na 228 stronach, w tym między innymi 48 stron poświęconych jest na Wstęp Literaturowy, a 140 stron obejmuje omówienie badań własnych. W końcowej części pracy zamieszczono wzorowo przygotowany wykaz 268 pozycji literatury cytowanej.

Istotnym elementem rozprawy jest rozdział podsumowujący, w którym zawarty jest jasno sformułowany cel badawczy, a także komentarz klarownie prezentujący otrzymane wyniki.

Wstęp Literaturowy skonstruowany zostały przejrzysto i logicznie. Otwiera go wprowadzenie do chemii związków aza-heterocyklicznych ze szczególnym uwzględnieniem fenantrolin i układów pokrewnych. Zaprezentowane zostały różnorodne drogi syntetyczne

prowadzące do tych heterocykli, zarówno te o znaczeniu historycznym, jak i ich nowsze modyfikacje umożliwiające dalszą funkcjonalizację układu aromatycznego. Konsekwentnie, omówione następnie zostały procesy transformacji syntetycznych ze szczególnym uwzględnieniem reaktywności 1,10-fenantrolin. Związki te wraz z kompleksami metali, które chętnie tworzą, są wybitnie interesujące z punktu widzenia ich właściwości luminescencyjnych i fluorescencyjnych, przeto stosowny fragment Wstępu omawia najważniejsze doniesienia literaturowe poświęcone temu zagadnieniu. Kolejnym związkiem heterocyklicznym będącym w obszarze zainteresowań Doktoranta była chinolina i jej pochodne, których syntezy i modyfikacje strukturalne dyskutowane są w następnym rozdziale. Autor porusza szereg interesujących zagadnień dotyczących właściwości redukcyjno-oksydacyjnych różnych aza-heterocykli, przy czym udowadnia, że wygodnymi narzędziami w tych badaniach są metody elektrochemiczne, którym Autor poświęcił zresztą wiele uwagi podczas realizacji pracy doktorskiej. Wspomniany powyżej podrozdział kończy część pracy poświęconą przeglądowi literaturowemu przedmiotu. W mojej opinii zakres omawianego materiału źródłowego jest bardzo szeroki, włączone zostały do przeglądu najistotniejsze pozycje, w tym prace najnowsze, a dyskusja prowadzona jest wystarczająco szczegółowo i merytorycznie. Mogę z przekonaniem stwierdzić, iż Doktorant posiada znakomitą orientację w dziedzinie chemii i fizykochemii azotowych związków heterocyklicznych, zatem do realizacji doktoratu przystąpił jako osoba kompetentna. Zapoznanie się z opisanymi kolejno wynikami badań własnych nie tylko potwierdza tę opinię, ale pozwala ją poszerzyć o kolejne pozytywne atrybuty młodego uzdolnionego badacza, jakimi są szerokość horyzontów naukowych, pracowitość i inwencja twórcza.

Opis dokonań własnych Doktoranta rozpoczyna rozdział poświęcony studiom elektrochemicznym i spektroeletrochemicznym wybranych pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantrolin. Zarówno wymienione wyżej związki, jak też seria analogów zostały otrzymane przez Autora na drodze eleganckich procesów syntetycznych z wykorzystaniem kwasu Meldruma, a ich struktura określona została przy zastosowaniu m.in. spektrometrii mas. Znaczące elementy nowości zawarte w otrzymanych rezultatach umożliwiły ich opublikowanie w dobrym czasopiśmie (*Molecules*, 2019, 24, 4102). Kolejna bardzo dobra publikacja (*J. Electroanal. Chem.* 2020, 113888) podsumowała wyniki badań fizykochemicznych nad właściwościami utleniająco-redukcyjnymi zsyntetyzowanych pochodnych. Umiejętne wykorzystanie metod spektroskopowych umożliwiło zaproponowanie mechanizmu przemian elektrodowych, co wybitnie podniosło wartość badań zarówno w wymiarze podstawowym, jak i aplikacyjnym. Opisane kolejno studia syntetyczne nad funkcjonalizacją dichlorofenantrolin z udziałem takich związków heterocyklicznych jak pirolidyna, 9*H*-karbazol i 10*H*-fenotiazyna,

uważam za bardzo interesujące, otwierające nowe możliwości w konstrukcji złożonych układów  $\pi$ -elektronowych o potencjalnie użytecznych właściwościach elektro- i fotochemicznych. Rezultaty wspomnianych badań ogłoszono w prestiżowych czasopismach (*Electrochimica Acta*, 2021, 137674, *ChemElectroChem* 2021, 8, 2935–2943). Wiele wysiłku poświęcił też Doktorant badaniom przemian syntetycznych wybranych pochodnych fenantrolin, kładąc szczególny nacisk na procesy utleniania i hydrolizy. Bardzo ciekawe rezultaty uzyskane zostały w procesach hydrolizy pochodnych nitrylowych, albowiem otrzymano produkty powstałe w wyniku przemian następczych w postaci podstawienia atomu chloru w pierścieniu fenantrolinowym, jak i w rezultacie tzw. oksydatywnego nukleofilowego podstawienia atomu wodoru. Wysoce interesującym wątkiem badań były także udane próby opracowania syntezy monopodstawionych aminowych pochodnych 1,10-fenantroliny, które podobnie jak szereg otrzymanych wcześniej dwupodstawionych pochodnych, poddane były wnikliwym studiom spektroeletrochemicznym. Zaproponowane były mechanizmy procesów utleniania i redukcji elektrochemicznej, przy czym posiłkowano się niejednokrotnie zaawansowanymi technikami obliczeniowymi chemii kwantowej. Warto też nadmienić, iż budowa chemiczna badanych związków była starannie określona przy użyciu nie tylko standardowych analiz rezonansowych i spektrometrii mas, ale też w wielu przypadkach poparte były bezdyskusyjnymi rezultatami rentgenowskiej analizy strukturalnej, co wysoko plasuje otrzymane wyniki w skali wartości merytorycznej. Końcowy fragment Badań Własnych rozprawy opisuje procesy formylowania pochodnych chinoliny i bezno[*h*]chinoliny, czego rezultatem było otrzymanie serii aldehydów i dialdehydów, a także wybranych produktów ich utlenienia do kwasów karboksylowych. Warto odnotować, iż jeden z tych kwasów wykazywał cenne właściwości fotoluminescencyjne, co może mieć istotne znaczenie aplikacyjne. Rozprawę zamyka bardzo starannie zredagowana część eksperymentalna.

Wymienione wyżej skrótowo najważniejsze osiągnięcia Doktoranta stanowią jedynie część rezultatów uzyskanych w trakcie realizacji pracy. Powyższy lapidarny opis nie ilustruje w pełni bogactwa wyników i ogromu pracy eksperymentalnej, która poświęcona była ich zgromadzeniu. Odzwierciedlać to mogą w pewnym stopniu dane zawarte w Części preparatywnej i analitycznej, a także w aż siedmiu publikacjach włączonych do dysertacji, które ukazały się w bardzo dobrych bądź prestiżowych periodykach. W dorobku Doktoranta znajdują się też trzy przyznane patenty i 5 zgłoszeń patentowych, oraz szereg wyróżnień. Praca mgr Jakuba Wantuloka stanowi zatem przykład doskonale postawionego zadania naukowego i jego efektywnej realizacji. Jest to więc, w moim przekonaniu, przykład dysertacji o jakości ponadprzeciętnej.

Pomimo usiłowań, recenzent nie znalazł w tekście rozprawy większych uchybień

merytorycznych, czego niestety nie można powiedzieć o warstwie językowej. Tekst angielski zawiera wiele błędów stylistycznych, gramatycznych i literowych, zbyt licznych, aby je szczegółowo wymienić. Nie wpływa to jednak na moją ogólną bardzo wysoką ocenę pracy.

W podsumowaniu stwierdzam zatem, że przedstawiona mi do oceny rozprawa z naddatkiem spełnia warunki stawiane pracom doktorskim w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2003 r., poz. 595 z późniejszymi zmianami, tekst jednolity Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) a także w *Ustawie z dnia 3 lipca 2018 r. "Przepisy wprowadzające ustawę - prawo o szkolnictwie wyższym i nauce"*, (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669) oraz w *Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim* (Dz. U. z 2018 r. poz. 261).

Wobec tego wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie Pana mgr Jakuba Wantuloka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny pracy doktorskiej, mierzony choćby liczbą doskonałych publikacji i szeregiem patentów współautorstwa Doktoranta, a w szczególności opracowaniem metody syntezy złożonych pochodnych 1,10-fenantroliny podstawionych układami 9*H*-karbazolu i 10*H*-fenotiazyny i wnikliwymi studiami elektrochemicznymi, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Zbigniew Czarnocki