

Prof. dr hab. Jacek Skarżewski
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Tel: (+4871) 320 2464
E-mail: jacek.skarzewski@pwr.edu.pl

Wrocław, 3 listopada 2019

Opinia

**o pracy doktorskiej pana mgr Kamila Kupietza pt. "Fenantriporfiryne -
właściwości koordynacyjne i reaktywność"**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska opisuje badania przeprowadzone przez Autora pod kierunkiem pana prof. dr hab. Lechosława Latos-Grażyńskiego w Zespole Chemii Porfiryne i Metaloporfiryne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca stanowi kontynuację studiów wcześniejszych i wpisuje się logicznie do ogólniejszej tematyki badawczej uprawianej z licznymi sukcesami w kierowanym przez Promotora Zespole.

Celem pracy, a zarazem tezą rozprawy doktorskiej było otrzymanie, charakterystyka i zbadanie właściwości kompleksujących oraz przemian chemicznych analogów porfiryne zawierających w miejsce pirolowego, odpowiedni fragment 5,6-dimetoksyfenantrenowy. Cel ten, wraz ze specyfikacją cząstkowych zadań badawczych został przedstawiony na str. 49 dysertacji. Szczegółowe zadania naukowe postawione są jasno i w logicznej sekwencji. Podjęcie tak sprecyzowanych prac uważam za celowe, a ich realizację za wykonalną.

Synteza i badania właściwości makrocyklicznych związków z heteroatomami kompleksującymi jony metali dało początek ważnej, nowej dziedzinie zajmującej miejsce pomiędzy chemią koordynacyjną a klasyczną chemią organiczną związków heterocyklicznych. Kompleksy makrocyklicznych ligandów. znajdują liczne zastosowania, tak techniczne, jak i biomedyczne. Znaczne postępy na polu syntezy dokonały się, między innymi, dzięki wykorzystaniu aromatycznej stabilizacji tworzonych układów makrocyklicznych. Temu efektowi zawdzięczamy rolę jakie, tak w naturze jak i wśród syntetyzowanych przez chemików związków, pełnią makrocykliczne aromatyczne układy tetrapiolowe z czterema mostkami metinowymi: porfiryny. Trwały, aromatyczny charakter porfiryn, kompleksowanie metali i możliwość modyfikacji właściwości przez zmianę podstawników w pozycjach mezo oraz na peryferiach, czyni te związki bardzo wdzięcznym obiektem badań. Dodatkowo, zamiana pirolowego azotu na inne heteroatomy, a także powiększenie i zmniejszenie układu makrocyklicznego, a w końcu zastępowanie fragmentów pirolowych innymi, oddziałującymi z metalem jednostkami, stwarza możliwości budowania różnych ligandów. Synteza takich modyfikowanych porfiryn jest trudna, ale ostatnie dziesięciolecie przyniosły istotne postępy na tym polu i wyraźny wzrost aktywności badawczej. W tym świetle zajęcie się problemem opisanym tytułem rozprawy uważam za bardzo interesujące. Wbudowanie do układu porfirynoidu fragmentu fenantrenowego powinno pozwolić na zbadanie możliwej koordynacji wprowadzonej jednostki z umieszczonymi w luce koordynacyjnej jonami metali.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw z zakresu chemii nieorganicznej. Tu, po 48 stronach wstępu, przedstawiono cel pracy, a potem, na kolejnych 35 stronach część eksperymentalną. Omówienie wyników i dyskusję (108 stron) kończy podsumowanie (5 stron) i spis publikacji (tak własnych, jak i 298 cytowanych w całej pracy).

Wstęp, w swej zasadniczej części, poświęcony jest przedstawieniu opisanych w literaturze modyfikacji strukturalnych porfiryny i dobrze dokumentuje orientację Doktoranta w szczegółach typologii porfiryn o różnym stopniu i rodzaju modyfikacji. W szczególności, ten klarownie napisany tekst przedstawia syntezy i właściwości

kompleksujące tzw. karbaporfirynoidów tj. porfiryn, których N-donorowy pirol został zastąpiony fragmentem węglowodorowym. W części odnoszącej się do badań własnych Autora (porfirynoid zawierający fragment fenantrenu) wszystkie precedensy literaturowe zostały odnotowane. Krótko omówione zostały prace opisujące syntezy układów zawierających obok grupy 3,6-fenantrenylenowej dwie oraz trzy jednostki pirolowe (dikarbaporfiryny i dikarbaszafiryny).

Razem, cytowana w odniesieniu do wstępu literatura obejmuje 133 pozycje, z czego prawie połowa prac pochodzi z ostatniego dziesięciolecia.

Rozdział zatytułowany „Wyniki i dyskusja” przedstawia przeprowadzone badania własne. Na wstępie zasygnalizowane zostały prace nad syntezą potrzebnych substancji wyjściowych, a później otrzymanie syntetyzowanej wcześniej w laboratorium prof. L. Latos-Grażyńskiego 5,6-dimetoksy-pochodnej fenantriporfiryny **1**. Ten związek, w reakcji z solami metali przekształcono, między innymi, w kompleks miedzi (III) (**1-Cu**), a po addycji do dwóch pozycji mezo metanolu w diastereoizomeryczną mieszaninę **1-Cu(OMe)₂**. Pochodną **1** poddano demetylowaniu (z utlenieniem) do 5,6-dioksufenantriporfiryny (**2**) i otrzymano z nią szereg interesujących kompleksów. Istotnym aspektem prac było zbadanie charakteru aromatycznego otrzymywanych układów i zmian tego charakteru pod wpływem protonowania. Procesy protonowania związku **2** prowadziły do niezwykłych di- i trikationów. Za bardzo interesujący rezultat uznaję także wbudowanie do struktury porfirynoidu **1**, w reakcji z pentakarbonylkiem żelaza, wewnętrznego mostka karbonylowego.

W sumie otrzymano i w pełni scharakteryzowano (¹H i ¹³C NMR, w tym techniki 2D oraz HR MS) 21 nowych połączeń, a dla 12 pochodnych przytoczono wyniki analiz rentgenostrukturalnych.

Własne eksperymenty chemiczne przeprowadzono moim zdaniem poprawnie, a ich rezultaty są opisane jasno i w sposób umożliwiający powtórzenie. Wnioski dotyczące struktury otrzymywanych związków nie budzą moich zastrzeżeń.

Zaprezentowany w dysertacji sposób rozumowania zasługuje na najwyższe uznanie i dowodzi wysokich kompetencji Autora. Biorąc pod uwagę aktualność tematyki i znaczenie otrzymywanych związków, można przewidywać, że opracowane metody syntezy i wnikliwie przeprowadzone analizy struktury ważnych analogów porfiryny będą się cieszyły trwałym zainteresowaniem badaczy. Uważam, że będąca przedmiotem oceny praca świadczy o znacznej biegłości eksperymentalnej i dojrzałości naukowej Doktoranta.

Strona edytorska rozprawy jest bardzo staranna: druk tekstu, wzory i rysunki są bardzo czytelne i czynią lekturę przyjemną.

W tekście przeszło 200 stronicowej dysertacji trudno zupełnie ustrzec się od pomyłek i niezręczności redakcyjnych, ale jest ich naprawdę wyjątkowo niewiele. Na str. 72 dysertacji diastereoizomery związku **1-Cu(OMe)₂** niesłusznie nazywane są konformerami. Nie ma tego błędu w publikacji (Inorg. Chem. 2019, 58, 1451–1461.) oraz na str. 132 rozprawy, gdzie opisano izomery C_s i C₂ symetryczne tworzące się w stosunku 1:3. Podobnie, diastereoizomery (Z,Z) i (Z,E) na str. 81 niepoprawnie określono jako konformery.

Drobne, dostrzeżone usterki redakcyjne w najmniejszym stopniu nie deprecjonują wartości naukowej przeprowadzonych badań, które oceniam bardzo wysoko. Podkreślam tu zwłaszcza szeroki zakres wykonanych prac, dobre opanowanie przez Autora warsztatu chemika i sprawne posługiwanie się nowoczesnymi metodami analizy strukturalnej.

Niewątpliwie, założone cele badawcze zostały przez Doktoranta osiągnięte, a otrzymane związki są bardzo interesującymi produktami. Trzy publikacje ogłoszone w czołowych czasopismach naukowych dobrze dokumentują znaczenie prowadzonych badań, a także wiedzę i doświadczenie Doktoranta. O tym, że tematyka przeprowadzonych prac cieszy się znacznym zainteresowaniem, a uzyskane wyniki mają istotne znaczenie naukowe, świadczą także trzy okładki czasopism publikujących te prace. Obie redakcje uznały za stosowne by przez umieszczenie tam odpowiednich streszczeń graficznych zwrócić na te publikacje uwagę swoich czytelników. Co więcej,

publikacje Doktoranta trafiły też do ostatniego przeglądu (T. D. Lash, Carbaporphyrinoid Systems, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4, 2313-2446; 401 cyt. prac.). Mgr K. Kupietz jest ponadto współautorem trzech innych publikacji Zespołu, a wg. Web of Science jego 7 prac cytowano już niezależnie 47 razy, H = 4. Dla badacza dopiero aspirującego do stopnia doktora to nadzwyczajny dorobek.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska z nadmiarem spełnia wymogi stawiane takim pracom przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 i wnoszę o dopuszczenie pana mgr Kamila Kupietza do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Biorąc pod uwagę bardzo znaczny dorobek naukowy opublikowany w 7 pracach w prestiżowych czasopismach i liczne cytowania tych prac, a także bardzo interesujące rezultaty przedstawione w starannie napisanej dysertacji, proszę o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy doktorskiej.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Janz' with a horizontal line at the end.