

Poznań, 25.10.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej

Fenantriporfiryna: właściwości koordynacyjne i reaktywność

mgr Kamila Kupietz

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgra Kamila Kupietz została zrealizowana pod kierunkiem Prof. dr hab. Lechosława Latosa-Grażyńskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego – uznanego specjalisty i autorytetu w chemii układów porfiryńowych. Zakres przedłożonej mi do oceny pracy dotyczy syntezy makrocyclicznych ligandów organicznych składających się z szkieletu porfiryny sfunkcjonalizowanego podjednostką fenantrenową, jak również syntezy i wieloaspektowych badań kompleksów z jonami metali bloku *d*. Celem pracy doktorskiej było zbadanie efektywności liganda fenantriporfiryńowego w wiązaniu kilku wybranych jonów metali oraz zastosowanie otrzymanych kompleksów w obecnie bardzo modnym i ważnym procesie jakim z pewnością jest postsyntetyczna modyfikacja, często prowadząca do odmiennych właściwości strukturalnych i w konsekwencji różnych funkcji badanych układów.

Chemia porfiryń i jej pochodnych to niezwykle wymagająca gałąź nauki, która pomimo już kilkudziesięciu lat intensywnych badań realizowanych w wielu czołowych zespołach naukowych, w tym grupy Prof. Grażyńskiego, nieustannie stawia przed naukowcami nowe ambitne i mam wrażenie coraz trudniejsze do realizacji cele. Poza koniecznością przeprowadzenia nierzadko wieloetapowych syntez, żmudnych procesów oczyszczania i izolacji organicznych komponentów porfiryńowych analiza tego typu struktur, zwłaszcza tych zawierających skoordynowane jony metalu, wymaga dużej wiedzy i zaangażowania w proces badawczy. Z drugiej strony, ogromny postęp w metodologii wielu procesów chemicznych oraz rozwój niezwykle precyzyjnej i czułej aparatury spowodował nieco łatwiejszy, niż jeszcze kilkanaście lat temu, dostęp do topologicznie skomplikowanych układów hybrydowych zawierających cząsteczki m.in. porfiryny. Nawet pobieżna analiza prac z tej tematyki, opublikowanych w ostatnich

Prof. UAM dr hab. Artur R. Stefankiewicz
Laboratory of Functional Nanostructures

tel.: +48618291678; e-mail: ars@amu.edu.pl

kilku latach prowadzi do wniosków, iż obecny ‘trend’ jest zdecydowanie skierowany na wszelkiego typu modyfikacje strukturalne i rozbudowę/funkcjonalizację pierścieni porfiryńowych, skutkujących zupełnie nowymi, często fascynującymi właściwościami fizykochemicznymi tych związków. Dotyczy to zwłaszcza układów zawierających skoordynowany jon metalu, dla których możliwy jest cały szereg często nietrywialnych połączeń koordynacyjnych z nowo wprowadzonym do pierścienia makrocyklicznego fragmentem organicznym. Praca doktorska mgra Kamila Kupietz wpisuje się zatem idealnie w aktualny nurt badań w tej dziedzinie, a przeprowadzone badania były słusznie ukierunkowane na jednoczesne rozwiązanie kilku niezwykle istotnych problemów badawczych.

Praca ma klasyczny układ, liczy 231 stron, przy czym na część literaturową przeznaczono 49 strony, dyskusję badań własnych zamieszczono na 145 stronach, z których 36 zawiera procedury syntetyczne i analizę fizykochemiczną otrzymanych w trakcie badań związków. Tekst zamyka spis aż 298 odnośników cytowanej literatury. Dobór cytowanych prac nie był przypadkowy i wiązał się ściśle z planami badawczymi Autora. Ten fakt z pewnością pozwolił Doktorantowi na skrupulatne zaplanowanie badań własnych, a następnie usytuowanie swoich osiągnięć na tle wyników uzyskanych w innych zespołach zainteresowanych podobną tematyką.

Część literaturowa dotyczy szeroko rozumianej chemii porfiryń. Doktorant tę część dysertacji podzielił na kilka podpunktów, z których każdy kolejny opisuje pokrótce syntezę, właściwości i niekiedy zastosowania coraz to bardziej złożonych/zmodyfikowanych struktur porfiryńowych. Zaprezentowany przez Doktoranta opis dotyczy również wielorakich przemian tych układów obejmujących reakcje m.in. kompleksowania, utleniania czy proces kontrakcji. Sposób poszerzenia i systematyczność wymienionych w tym rozdziale związków została zaprezentowana bardzo logicznie, dzięki czemu ta część pracy jest przejrzysta i łatwa do zaznajomienia się z realizowaną przez Doktoranta tematyką badawczą. Ponadto, oprócz umiejscowienia owej grupy związków w kontekście bieżących (aktualnych) osiągnięć tej chemii, wskazano także główne ścieżki ich dalszego rozwoju, dzięki czemu ta część dysertacji stanowi niewątpliwie bardzo dobre kompendium wiedzy w obszarze ww. zagadnień naukowych. Należy podkreślić staranność z jaką przygotowany został ten fragment dysertacji. Rysunki, schematy, zakres cytowanych prac oraz ich opis został przygotowany na wysokim poziomie. Podsumowując, część literaturowa,

Prof. UAM dr hab. Artur R. Stefankiewicz
Laboratory of Functional Nanostructures

tel.: +48618291678; e-mail: ars@amu.edu.pl

napisana jest jasnym i zwięzłym językiem, stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Doktoranta problematyki badawczej.

W dwóch kolejno następujących rozdziałach mgr Kupietz zarysował podstawowe cele swojej pracy jak również przedstawił procedury syntetyczne oraz analizy otrzymanych w ramach doktoratu związków. Zasadniczą część rozprawy stanowi bardzo rozbudowany opis badań własnych Doktoranta. Początkowe prace realizowane przez Kandydata wyraźnie wskazują na chęć dogłębnego zaznajomienia się z podstawowymi właściwościami komponentu, którymi zamierzał się zajmować podczas realizacji swojej pracy doktorskiej. To w mojej opinii słuszna strategia, gdyż znając właściwości strukturalne i fizykochemiczne podstawowej jednostki/liganda, realizacja dużo bardziej wymagających i skomplikowanych problemów badawczych na późniejszych etapach doktoratu jest zdecydowanie bardziej efektywna. Doktorant w serii eksperymentów zbadał właściwości dwóch komponentów organicznych tj. 5,6-dimetoksyfenantriporfiryny (oznaczonej jako **1**) oraz 5,6-dioksofenantriporfiryny (oznaczonej jako **2**) wobec różnych kwasów, wykazując niebagatelny wpływ procesu protonacji ww. jednostek na ich właściwości aromatyczne. Możliwość odwracalnego sterowania i przejścia od jednostki niearomatycznej (**2**) do wyraźnie antyaromatycznego komponentu **1** jest bardzo ciekawym i istotnym elementem tej pracy. Ponadto, niejako 'przy okazji', wykazano możliwość kompleksowania anionu tetrafluoroboranowego przez komponent **2**, które tworzą niestety wysoce niestabilną strukturę supramolekularną. W tym miejscu chciałbym zapytać Doktoranta czy podjął próby wykazania efektywności receptora **2** w wiązaniu anionów o innej geometrii, które być może tworzyłyby stabilniejsze układy, tym samym pozwalając na ich bardziej dogłębną analizę w roztworze. Nadmienię tylko, iż poza standardowymi metodami analitycznymi wykorzystanymi do określenia struktury i właściwości uzyskanych związków zarówno w ciele stałym jak i w roztworze, nie tylko w tym fragmencie ale w całej pracy, charakteryzację związków 'wsparto' również metodami obliczeniowymi (DFT), które doskonale korelowały z wynikami uzyskanymi eksperymentalnie. W dalszej części pojawił się osobny podrozdział dotyczący otrzymania deuterowanych pochodnych związków **1** i **2**, i choć motywacja do przeprowadzenia tych badań jest pokrótce wyjaśniona, tak już umiejscowienie tego fragmentu w tym konkretnym miejscu doktoratu jest dla mnie niezrozumiałe.

Prof. UAM dr hab. Artur R. Stefankiewicz
Laboratory of Functional Nanostructures

tel.: +48618291678; e-mail: ars@amu.edu.pl

Kolejnym etapem pracy Doktoranta było poznanie efektywności otrzymanych struktur makrocyklicznych w tworzeniu kompleksów metaloorganicznych z jonami miedzi. To bardzo rozbudowany fragment całej pracy doktorskiej i wydaje się jej główna część. Ze względu na imponującą ilość i różnorodność badań, do przeprowadzenia, których mgr Kupietz wykorzystał cały wachlarz dobrze dobranych technik analitycznych (zarówno w roztworze jak i ciele stałym), pozwolę sobie wymienić pokrótce najważniejsze rezultaty przedstawione w tej części pracy. Tak więc, już sam fakt tworzenia metaloorganicznych kompleksów z jonem miedzi przez makrocykle **1** i **2** jest sporym osiągnięciem, gdyż przykłady w których podjednostka fenantrenowa stanowiąca integralną część pierścienia, koordynuje jon metalu poprzez dwa atomy węgla są bardzo nieliczne. Konsekwencją właściwości strukturalnych zaprojektowanych ligandów makrocyklicznych jest ich trójwymiarowa 'kieszka' koordynacyjna. To powoduje, *in situ* proces utlenienia jonów miedzi z +2 do +3 stopnia utlenienia, co oczywiście wiąże się z całkowitą zmianą właściwości magnetycznych badanego układu. Bardzo ciekawe i dość nietypowe rezultaty zaobserwowano, kiedy nieskoordynowany makrocykl lub kompleks **1-Cu** w warunkach utleniających, poddano transformacji (atak nukleofilowy na dwóch pozycjach *mezo*) do nowej struktury - fenantriporfodimetenu. Tu chciałbym prosić Doktoranta o wyjaśnienie zaobserwowanego stosunku (1:3) dwóch wygenerowanych stereoizomerów. Kolejna intrygująca obserwacja opisana w tej części dysertacji dotyczyła reakcji protonacji tym razem nie 'wolnego' makrocykla lecz jego kompleksu **1-Cu**. Eksperyment ten doprowadził do utworzenia dwóch izomerycznych kompleksów izofenantriporfiryny. Te struktury pomimo bardzo małych różnic w energii (badania DFT) powstały w stosunku 1:3. Czy w takim razie Doktorant mógłby się pokusić o głębsze wyjaśnienie takich a nie innych ilości otrzymanych kompleksów? Ostatnim aspektem tej części pracy, który w moim przekonaniu jest chyba najbardziej wartościowy, dotyczy bardzo elegancko przedstawionego procesu transformacji antyaromatycznego makrocykla **1**, do niearomatycznego komponentu **2**, który okazał się również bardzo efektywnym układem chelatującym jon miedzi. Tak utworzony kompleks w obecności kwasu tetrafluoroborowego przekształcił się do nowej niezwykle interesującej struktury, zawierającej peryferyjnie skoordynowany atom boru, co spowodowało 'przełączenie' jego właściwości z niearomatycznych na aromatyczne. Jest to piękny przykład 'sterowania' właściwościami kompleksu przez zewnętrzne bodźce chemiczne.

W kolejnych rozdziałach tej dysertacji opisane zostały procesy utleniającego rozszczepienia pierścienia makrocyklicznego kompleksów miedzi z ligandami **1** i **2**. Efektem tej niezwykle interesującej regioselektywnej reakcji było przekształcenie metaloorganicznego związku makrocyklicznego w helikat. Co więcej, Doktorant udowodnił, że proces rozszczepiania pierścienia nie jest ograniczony tylko i wyłącznie dla kompleksów zawierających jon metalu, lecz zachodzi również dla wolnych, nieskoordynowanych ligandów. Dzięki temu udało się uzyskać dość rzadkie, acykliczne ligandy zdolne do koordynacji rodu(I) i boru(III). Przypuszczam jednak, iż możliwe jest zastosowanie tych jednostek acyklicznych do wiązania wielu innych ciekawych metali, co z pewnością przełożyłoby się na zwiększenie ich potencjału aplikacyjnego np. w katalizie. Ponadto, przy odpowiedniej modyfikacji peryferyjnych grup funkcyjnych ligandy te mogłyby służyć jako bloki budulcowe do tworzenia kanałów jonowych o topologii foldameru. Analizując strukturę uzyskanych związków acyklicznych (np. **3-ZZ**) zastanawiam się czy Doktorant nie zauważył tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy jednostkami ketopirołu ?

Ostatnim aspektem badań opisanych w pracy mgra Kamila Kupietz było opracowanie metod syntezy nowego typu struktur klasterowych zawierających skoordynowane jony rutenu. Otrzymane struktury to niezwykle rzadki motyw koordynacyjny, demonstrujący szerokie zastosowanie i dużą efektywność organicznych jednostek makrocyklicznych (**1** i **2**) w tworzeniu nietrywialnych architektur metaloorganicznych i supramolekularnych. Jeszcze bardziej zaskakującym wynikiem okazała się synteza dimerycznego kompleksu zbudowanego z jonów rutenu związanych wewnątrz luki makrocyklicznego liganda **1**. Badania te pomimo ich wstępnego charakteru, są doskonałym prognostykiem na rozwinięcie i dalszą aplikację obu jednostek makrocyklicznych w chemii koordynacyjnej, która być może przełoży się na zastosowanie tych układów w szeroko rozumianych maszynach molekularnych.

Reasumując, chciałbym wskazać, że podjęte przez Doktoranta badania dotyczą jednej z najbardziej aktualnych 'gałęzi' współczesnej nauki – chemii układów porfirynowych. W przedłożonej pracy zawarto ogromną ilość bardzo różnorodnych i ciekawych rezultatów, które zinterpretowano niezwykle skrupulatnie za pomocą wielu technik analitycznych. Być może właśnie z tego powodu niektóre fragmenty dysertacji były przedstawione dość chaotycznie przez co ich analiza mogła wydawać się nieco problematyczna (np. rysunki czy schematy nie były umieszczone tuż pod/względnie

Prof. UAM dr hab. Artur R. Stefankiewicz
Laboratory of Functional Nanostructures

tel.: +48618291678; e-mail: ars@amu.edu.pl

nad ich opisem lecz bardzo często kilka stron dalej). Nie zmienia to jednak mojej bardzo pozytywnej oceny, gdyż poziom naukowy opisanych w pracy rezultatów jest niezwykle wysoki. Odzwierciedleniem tego są już opublikowane prace w specjalistycznych i renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej jakimi z pewnością są *Inorganic Chemistry* czy *Organic Chemistry Frontiers*. Całkowity dorobek Doktoranta jest wyróżniający zważywszy na krótki staż w pracy naukowej. Lista opublikowanych współautorskich prac Kandydata w bardzo wymagających czasopismach o wysokim prestiżu w środowisku naukowym m.in. *Chemistry A European Journal* czy *JACS*, jednoznacznie świadczy o Jego niezwyklej pracowitości i dużym zaangażowaniu w proces badawczy. Ten ostatni czynnik uważam za kluczowy na każdym etapie kariery naukowej. Oceniając zawartość merytoryczną, jakość i poziom pracy naukowej uważam, że omawiana rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych. Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Pana mgra Kamila Kupietz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, ze względu na wysoką ocenę merytoryczną pracy doktorskiej, rzetelne i systematyczne wykonanie, nowatorskie rozwiązania i duże znacznie otrzymanych rezultatów w rozwoju chemii układów porfirynowych wnioskuję o jej wyróżnienie.

Poznań, dnia 25 października 2019 roku



Artur Stefankiewicz