



Warszawa 15 sierpnia 2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Janigi-Janochy

zatytułowanej „*Projektowanie i synteza donorowo-akceptorowych układów oligopirrolowych zawierających podjednostki fluoroforowe*”

przedstawionej Radzie Dyscypliny Naukowej Nauki Chemicznych Uniwersytetu Wrocławskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Praca doktorska Pani mgr Eweliny Janigi-Janochy została wykonana na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Wrocławskiego pod promotorską opieką prof. Marcina Stępnia. Pozycja promotora jako cenionego specjalisty i autorytetu w dziedzinie chemii związków aromatycznych ugruntowana jest licznymi publikacjami w renomowanych periodykach oraz szeroką rozpoznawalnością w środowisku międzynarodowym. W szczególności w orbicie Jego zainteresowań naukowych znajduje się synteza i badanie barwników funkcjonalnych o rozwiniętej strukturze π -elektronowej. W ten ostatnio niezwykle dynamicznie rozwijający się obszar wpisuje się recenzowana praca doktorska poświęcona rozwojowi dróg syntezy wybranych układów donorowo-akceptorowych opartych na rdzeniach oligopiroli zawierających mostki metanowe oraz bezpośrednie połączenia pomiędzy pozycjami α fragmentu pirolowego. Badania te koncepcyjne i metodologicznie bazują na wcześniejszych badaniach prof. Stępnia, w szczególności na wielokrotnie przytaczanej pracy opublikowanej w 2016 roku na łamach Journal of the American Chemical Society.

Licząca 193 strony rozprawa została przygotowana w formie klasycznej. Po krótkim rozdziale zarysującym cele i zakres pracy następują trzy główne części: ok. 70-stronicowe tło literaturowe i opis badań własnych oraz nieco krótsza część eksperymentalna. Całość dopełniają streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów, dorobek naukowy i źródła finansowania oraz spis cytowanej literatury. Pod względem redakcyjnym dysertacja przygotowana jest starannie i nie dopatrzyłem się istotnych błędów i niedociągnięć w tym obszarze. Praca napisana jest poprawnym językiem, zasadniczo wolnym od zwrotów żargonowych. Do nielicznych błędów językowych lub redakcyjnych, których się dopatrzyłem należą:

- na stronie 89 zamiast zwrotu „Dodawany był kroplowo” lepiej byłoby użyć „był wkraplany”
- na Stronie 97 wkradła się literówka („natawioną” zamiast „nastawioną”)
- poprawną formą jest deprotonowanie a nie deprotonacja, która jest kalką z języka angielskiego (strony 37, 43, 88, 91 i 99)
- na stronie 127 zamiast ilość etapów pośrednich powinna być liczba etapów pośrednich (etapy są policzalne)
- skrót pod ekwiwalentów używany jest w wersji angielskiej (equiv), powinno być ekw.



- ten sam związek jest przedstawiony na schemacie 6.2.1 jako 6.2.5 a na schemacie 6.2.2 jako 6.2.7.
- na schemacie 6.9.1 przy strzałce z warunkami reakcji d (po prawej stronie schematu) nie powinno być „+6.9.5”, związek ten powinien być pod strzałką z warunkami c;
- określenie centra chiralne (str. 103), choć często występujące nawet w podręcznikach, nie jest poprawne. Chiralność odnosi się do całego obiektu (np. cząsteczki), powinno być centrum stereogeniczne.

W części literaturowej (Rozdział 5) Doktorantka prezentuje autorską kompilację stanu wiedzy na temat chemii wielopierścieniowych związków aromatycznych. Ze względu na ogrom tego obszaru chemii organicznej wybiera zagadnienia ważne z punktu widzenia zarysowanych wcześniej celów badawczych. I tak, wychodząc od ogólnego zarysowania chemii grafenu i układów nanografenowych, w tym analogów zawierających heteroatomy, następnie omawia układy, z których planuje budować zaprojektowane przez siebie barwniki o strukturze donorowo akceptorowej: m.in. układy rylenoimidowe, ryleno-pirolowe oraz bardziej złożone oligopirolowe (w tym porfiryroidowe). W mojej opinii wybór materiału jest trafny. Porusza zarówno zagadnienia związane z syntezą, jak i właściwościami fizykochemicznymi i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktorantki w piśmiennictwie naukowym dotyczącym omawianych kwestii. Mimo, iż miejscami narracja wydała mi się lekko chaotyczna lub nieciągła, pozwala osobie nieorientowanej w tematyce poznać ten obszar chemii w stopniu niezbędnym do umiejscowienia omawianych dalej badań własnych. Szkoda, że na początku Rozdziału 6.5, Autorka nie wspomniała pionierskich prac Jouini oraz Müllena na temat HPHC, omawianych zresztą wcześniej (Rozdział 5.1, odnośniki 30 i 31). Zabrakło też krótkiego podsumowania części literaturowej, z zarysowaniem najważniejszych w opinii doktorantki kierunków rozwoju prezentowanej dziedziny chemii organicznej.

Opis badań własnych przedstawiony w kolejnym rozdziale w przeważającej części dotyczy prób syntezy zaprojektowanych multichromoforowych układów donorowo-akceptorowych opartych na rdzeniu zawierającym jednostkę pirolową. Choć na pierwszy rzut oka wydawać się może że zadanie jest proste i polega na zaadaptowaniu znanych metod, lektura tej części pracy szybko rozwiewa te przypuszczenia. Doktorantka szczegółowo opisuje realizowane prace, a z opowieści tej wyłania się ścieżka kręta i wyboista. Niektórych, pierwotnie zaplanowanych związków w ogóle nie udaje się otrzymać i wyizolować. W obliczu niepowodzeń Doktorantka proponuje i testuje jedną, bądź więcej alternatywnych ścieżek syntetycznych, prowadzących do pożądanych związków. Niejednokrotnie, gdy próby wyizolowania związku zawodzą ze względu na jego niską stabilność, celnie doszukuje się przyczyn takiego stanu rzeczy i proponuje modyfikacje struktury dające nadzieję na bardziej stabilny analog o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych. Na przykład nieudana synteza związku 6.3.3 skłoniła Doktorantkę do zaplanowania i otrzymania analogu 6.3.8, o dłuższym łączniku między częścią pirolu NMI a BODIPY. U podstaw takiej modyfikacji stało założenie, że dłuższy łącznik pozytywnie wpłynie na stabilność, i tak w rzeczywistości się okazało. Zastanawia mnie, czy jedynie długość łącznika przyczyniła się do zwiększonej trwałości związku 6.3.8, czy również obecność dużych grup ¹Pr w pozycjach *orto* łącznika, zapobiegająca wypłaszczeniu się układu, miała swój udział. Chętnie poznam zdanie Doktorantki w tej kwestii. Szczególnie interesująca jest część pracy poświęcona syntezie i badaniu peryferyjnie modyfikowanych układów opartych na rdzeniu porfiryńowym. W tej części pracy komponent syntetyczny badań uzupełniony jest badaniami spektroskopowymi (częściowo realizowanymi we współpracy) oraz prostymi obliczeniami DFT. W tym kontekście zastanawiające



jest dlaczego inne otrzymane związki nie były szczegółowo badane pod kontem ich właściwości spektroskopowych. Np. w podsumowaniu jako jedno z ważniejszych osiągnięć wspomniane jest otrzymanie po raz pierwszy hybrydowego prekursora BODIPY-NMI pirolu o silnej fluorescencji tak w roztworze, jak i w ciele stałym. W rozdziale 6.3 próżno jednak szukać dyskusji badań spektroskopowych.

Podsumowując, lektura opisu zmagania Doktorantki z napotykanymi problemami syntetycznymi wystawia Jej doskonałe świadectwo jako kompetentnego i kreatywnego chemika syntetyka, który w obliczu niepowodzeń potrafi modyfikować założenia realizowanego projektu. O dojrzałości naukowej Autorki ocenianej pracy dobrze świadczy również kilkukrotne zarysowanie wartych podjęcia kierunków badań, których realizacji zaniechała, zapewne ze względu na ograniczenia czasowe realizacji pracy doktorskiej. Ponadto lektura rozdziału 6.9 sugeruje, że kompetencje badawcze Doktorantki wybiegają poza syntetyczną chemię organiczną i obejmują również pewne zagadnienia z obszaru spektroskopii i chemii obliczeniowej. Mimo jednoznacznie pozytywnej opinii mam pewne uwagi do tej części pracy:

- przeprowadzone obliczenia DFT, opisane w rozdziale 6.9 pozwalają uzyskać informacje o orbitalach molekularnych dyskutowanych barwników. To w konsekwencji pozwala na rozwinięcie ciekawej dyskusji na temat właściwości fizykochemicznych, w szczególności spektroskopowych i redox badanych układów. Co ciekawe, taka dyskusja jest częścią publikacji współautorstwa Doktorantki i znacznie uatrakcyjniłaby prezentowane w rozdziale 6.9 badania
- na rysunku 6.9.5 przedstawiono obliczoną na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d,p) strukturę związku 6.9.7b. Jaki zestaw funkcji bazowych stosowano dla atomu palladu? Dla tak ciężkich atomów powinno się używać metod uwzględniających efekty relatywistyczne (np. zestaw funkcji bazowych z ECP)
- w części poświęconej opisowi badań własnych przywoływanie składu eluentów w chromatografii kolumnowej jest zbędne. Odpowiednim miejscem dla tak „technicznych” szczegółów jest część eksperymentalna.

Część eksperymentalna napisana jest prawidłowo. Autorka podaje szczegóły procedur syntetycznych niezbędne do wiernego odtworzenia przeprowadzonych eksperymentów. Na stronie 158 brak procedury otrzymywania związku 6.3.9. Zapewne powinien się tam znaleźć komentarz: Związek otrzymany na podstawie protokołu literaturowego (podany został odnośnik 217). Dobrą praktyką, wymaganą przez większość liczących się czasopism jest scharakteryzowanie otrzymanych nowych związków za pomocą widm ^1H i ^{13}C NMR oraz spektrometrii mas wysokiej rozdzielczości. W wielu przypadkach brakuje widm ^{13}C NMR, co zostało pozostawione bez komentarza. Dobrą praktyką jest podawanie współrzędnych atomów w obliczonych strukturach. W podrozdziale 7.2 (Metody analityczne) autorka opisuje na jakim poziomie teorii przeprowadzone zostały obliczenia DFT zależne od czasu dla przejść elektronowych. Nie doszukałem się jednak w pracy opisu i dyskusji takich wyników.

Reasumując, w przedstawionej mi do oceny rozprawie mgr Ewelina Janiga-Janocha podejmuje ważną i atrakcyjną tematykę w obecnie intensywnie eksplorowanym obszarze. W dziedzinie syntezy organicznej doktorantka prezentuje wysokie kompetencje i kreatywność, proponując wiele oryginalnych rozwiązań napotykanym wyzwaniom badawczym. Doktorantka otrzymała szereg nowych barwników funkcjonalnych o rozszerzonej strukturze π -elektronowej, w



szczegółności NMI pirole oraz porfiryny peryferyjnie „udekorowane” podjednostkami BODIPY (te drugie zostały wnikliwie zbadane pod względem właściwości spektroskopowych). Przytoczone prace cechuje istotny komponent nowości naukowej. Tym samym stwierdzam, że recenzowana dysertacja spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr Eweliny Janigi-Janochy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Chaładaj