



**CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH**

*POLSKA AKADEMIA NAUK*

Dział Chemii Organicznej

*Zespół Syntezy Materiałów Funkcjonalnych*

90-363 Łódź, Sienkiewicza 112, Poland

Tel.: (+48-42) 68 03 216/217

Fax: (+48-42) 684-71-26

E-mail: [pbalczew@cbmm.lodz.pl](mailto:pbalczew@cbmm.lodz.pl)

Prof. dr hab. Piotr Bałczewski



**Uniwersytet Jana Długosza**

Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200

Częstochowa

Zespół Badań Strukturalnych i  
Materiałowych

**RECENZJA**

Pracy doktorskiej mgr Anety Kurpanik-Wójcik

pt.:

*„Cykloaddycja Dielsa-Aldera do wnętrza perylenu i jego pochodnych jako przykład APEX – atrakcyjnej strategii ekspansji rdzenia aromatycznego prowadzącej do nowych funkcjonalizowanych nanografenów”*

1. Wstęp
2. Sylwetka Doktorantki
3. Ocena części literaturowej
4. Ocena części badań własnych
5. Ocena części eksperymentalnej
6. Podsumowanie i konkluzja

## 1. Wstęp

Przedstawiona do oceny praca doktorska poświęcona jest innowacyjnym syntezom funkcjonalizowanych nanografenów, których struktura oparta została na rdzeniu perylenu. Nanografeny zostały otrzymane w wyniku zastosowania metodologii annulacyjnej  $\pi$ -ekspansji rdzenia aromatycznego (APEX), dzięki której w jednym kroku można otrzymać nowy związek, bogatszy o co najmniej jeden pierścień aromatyczny. W pracy pokazano, że doskonałym narzędziem w tym procesie może być jedna z fundamentalnych reakcji chemii organicznej - cykloaddycja Dielsa-Aldera (CDA) wsparta obliczeniami kwantowo-chemicznymi.

## 2. Sylwetka Doktorantki

Pani mgr Aneta Kurpanik - Wójcik ukończyła studia magisterskie w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Pracę doktorską wykonała w Instytucie Chemii Uniwersytetu pod kierunkiem znakomitego specjalisty i pasjonata chemii prof. dr hab. Stanisława Krompca, co ukierunkowało jej zainteresowania badawcze a także miało ogromny wpływ na dorobek naukowy. Rzadko można recenzować prace doktorskie, w których doktorant może pochwalić się 7 publikacjami oraz aż 18 patentami i zgłoszeniami patentowymi, udziałem w 7 konferencjach krajowych i zagranicznych, udziałem w trzech projektach OPUS, kierowaniem projektem PRELUDIUM oraz wieloma nagrodami i wyróżnieniami uzyskanymi jako wynik wyteźzonej pracy, ambicji i pasji, które w tym miejscu należy wymienić: wielokrotne nagrody i stypendia rektora uczelni dla najlepszych studentów i doktorantów za osiągnięcia naukowe oraz działalność popularno-naukową, stypendium zagraniczne w ramach projektu PROM (NAWA), wyróżnienie w Ogólnopolskim Konkursie „Student-Wynalazca” (2020) oraz srebrny medal na International Warsaw Innovation Show (IWIS 2020).

## 3. Ocena części literaturowej

Część literaturowa poprzedza entuzjastycznie napisany wstęp pokazujący oszałamiający rozwój chemii organicznej. Kolejne podrozdziały, dotyczące nanografenów oraz perylenu, ten ostatni opisujący sposoby funkcjonalizacji w pozycjach *peri*, *orto* i zatokowej, doprowadzają czytelnika do omówienia zasadniczego zagadnienia, tzn. 1) koncepcji APEX (ang. *Annulative Pi-Extension*) polegającej na najczęściej jednoetapowej i regioselektywnej rozbudowie układów aromatycznych oraz 2) przykładów reakcji realizujących tę koncepcję oraz ich porównania z wybranymi reakcjami przeprowadzanymi wg metodologii klasycznych. Wśród tych reakcji, cykloaddycja Dielsa-Aldera do wnętrza perylenów to jedno z najchętniej stosowanych narzędzi syntetycznych, gdy chodzi o strategię APEX.

W kolejnych podrozdziałach, doktorantka przedstawiła możliwości zastosowania cykloaddycji Dielsa-Aldera do ekspansji rdzenia perylenu i jego pochodnych w pozycji zatokowej, wykorzystując dienofile zawierające wiązania C=C, C≡C i N=N ze szczególnym uwzględnieniem arynów. Przedstawione reakcje w poszczególnych podrozdziałach są bardzo szeroko opisane z wieloma szczegółami syntetycznymi, co w przypadku regularnego przeglądu w czasopiśmie byłoby wadą, ale w tej dysertacji jest w moim odczuciu dużą zaletą, gdyż pozwala czytelnikowi wczuć się w klimat syntez i problemów z nimi związanych. Ta sama uwaga dotyczy

części badań własnych. Bezpośrednim nawiązaniem do tematyki pracy jest też rozdział dotyczący literaturowego przeglądu obliczeń kwantowo-chemicznych DFT w chemii perylenów z uwzględnieniem prac zespołu prof. Stanisława Krompca.

W podsumowaniu stwierdzam, że część literaturowa jest przemyślana, napisana dobrze stylistycznie i ciekawie, a wykorzystany materiał bardzo dobrze nawiązuje do tematu badań własnych doktorantki.

Błędy dostrzeżone w części literaturowej:

Str. 20. „*W tym kontekście do nanografenów zaliczyć można zatem dowolny policykliczny węglowodór aromatyczny*”

*Komentarz 1:* Użycie nazwy „*dowolny policykliczny węglowodór aromatyczny*” jest niejednoznaczne, gdyż nazwa nie zawiera kluczowej informacji, że są to „skondensowane węglowodory aromatyczne”, a o takie właśnie skondensowane węglowodory chodzi, z czego doktorantka zdaje sobie oczywiście sprawę. Nazwa policykliczne węglowodory aromatyczne obejmuje nie tylko węglowodory skondensowane ale również policykliczne, aromatyczne biaryle czy teraryle, choć użycie tej nazwy w pierwszym znaczeniu jest bardzo zakorzenione w literaturze.

*Komentarz 2:* Zgodnie z przyjętą definicją, o nanografenach mówimy wtedy, kiedy liczba atomów węgla, zhybrydyzowanych w sposób  $sp^2$ , przekracza 20 atomów, co zwykle odpowiada systemom zawierającym przynajmniej 5 skondensowanych pierścieni benzenu. Zatem grafenem nie będzie „*dowolny*” skondensowany węglowodór aromatyczny, np. naftalen czy antracen. (*Chemical Reviews*, 2017,117(4), 3479-3716).

Błędy interpunkcyjne. Np. str. 23 „*nanostruktury (brak przecinka) takie jak nanopręty*”, „*urządzeń (brak przecinka) takich jak ..*”, i w wielu innych miejscach pracy np. str. 31 (dwukrotnie), str. 33 (dwukrotnie), str. 35, 73, itd.

Str. 29. Zdanie: „*...stosując sekwencję reakcji bromowanie PDI - sprzęganie Suzukiego-Miyaura, końcowo zaś cyklizacja w obecności jodu [45].*”, powinno być skorygowane gramatycznie.

Str. 34. „*pochodne w postaci perylenotetrastrów (PTE)*”, błąd literowy.

Str. 52. Czy doktorantka mogłaby przytoczyć źródło, na podstawie którego zrównuje nazwy *trifan* i *triflat*. W odczuciu recenzenta angielska nazwa *triflate* powinna być przetłumaczona jako *triflan*, podobnie jak tłumaczy się *acetate* jako *octan* a nie *acetat*. Najnowsze tłumaczenie pozycji *Blue Book* milczy na temat możliwości użycia nazw: *acetat* i *triflat/triflan*, za to wymienia *octan*.

Str. 53 „*fluorek trimetylosililu Me<sub>3</sub>SiF*”. Cyfra 3 winna być w indeksie dolnym.

Ponadto w spisie treści, symbol pierwiastka azotu „N” powinien być w nazwach związków zapisywany *kursywą* (drukiem pochyłym).

#### 4. Ocena części badań własnych

Badania własne obejmowały syntezę nowych  $\pi$ -rozszerzonych pochodnych perylenu oraz innych związków opartych na jego strukturze, w tym m.in. benzo[ghi]perylenów, 3,10-di(aryloamino)peryleny, a także perylenotetraestrów (PTE), w oparciu o reakcję cykloaddycji Dielsa-Aldera (CDA), służącą rozbudowie rdzenia perylenu w pozycji zatokowej.

W jednym z pierwszych podrozdziałów, doktorantka opisała eksperymenty mające na celu dobór najkorzystniejszych warunków generowania *in situ* arynów w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera na przykładzie addycji benzynu do perylenu. Dalsza część badań poświęcona została opracowaniu warunków cykloaddycji acetylenodikarboksylanów dialkilu do perylenu, różnych arynów do benzo[ghi]peryleny oraz cykloaddycji benzynu, 2,3-naftynu 1,2-naftynu, acetylenodikarboksylanu dimetylu oraz *N*-fenylotriazolinodionu do pochodnej perylenu zawierającej w pozycjach *peri* motyw di(arylo)aminy. W podrozdziale 3.6, doktorantka opisała zagadnienie cykloaddycji Dielsa-Aldera powyższych arynów (benzynu, 2,3-naftynu 1,2-naftynu, acetylenodikarboksylanu dimetylu) do perylenotrakarboksylanów tetraalkilu oraz reakcję *hetero*-Dielsa-Aldera do tego dienofila, ponownie z udziałem *N*-fenylotriazolinodionu. Dużym sukcesem było otrzymanie i wydzielenie w postaci czystej, zarówno produktu mono-cykloaddycji *N*-fenylotriazolinodionu, jak i produktu cykloaddycji tego dienofila do obu wnęk tetraestru perylenowego.

Dokonane przez doktorantkę modyfikacje strukturalne w pozycji zatokowej lub w obu pozycjach zatokowych perylenu, wpływają znacząco na właściwości optoelektronowe zsyntezowanych pochodnych. Ponieważ rozpuszczalność tych związków nie jest wystarczająco duża do zastosowań w optoelektronice molekularnej, okazało się, że wprowadzenie dużych grup funkcyjnych we wszystkie dostępne pozycje *peri* rdzenia perylenowego zapobiega tworzeniu agregatów molekularnych, tym samym ułatwia rozpuszczalność. Wprowadzenie grup estrowych powoduje skrzywienie rdzenia perylenu, co redukuje z kolei  $\pi$ -stacking oraz minimalizuje związane z nim wygaszenie fluorescencji. Ma to istotne znaczenie, zwłaszcza gdy planuje się wykorzystanie otrzymanych związków jako warstw aktywnych w urządzeniach dla molekularnej elektroniki.

W tym kontekście, na ogromne wyróżnienie zarówno doktorantki jak i Jej promotora, prof. St. Krompca zasługuje podejście do uzyskanych rezultatów badań, polegające na ochronie prawnej wszystkich liczących się i innowacyjnych wyników, które mogłyby być w przyszłości wykorzystane praktycznie w przemyśle. O ilości i wadze tych wyników świadczy ich liczba. Pani mgr Aneta Kurpanik - Wójcik jest współautorką aż 18 patentów i zgłoszeń patentowych obejmujących nowe związki i sposoby ich otrzymywania.

Dla większości pochodnych opisane zostały podstawowe właściwości optyczne (absorpcyjne i luminescencyjne) oraz przeprowadzone zostały obliczenia kwantowo-chemiczne DFT i TD-DFT. Doktorantka udowodniła, że wartość prac obliczeniowych dla zrozumienia wyników Jej pracy badawczej jest ogromna. Pokazują one jednocześnie, że współczesna chemia wręcz nie może się bez nich obyć. Niektóre wyniki obliczeniowe były szczególnie zaskakujące, jak na przykład wartości bariery energetycznej reakcji pomiędzy benzynem a 3,9-diaminoperylenem i 3,9-dinitroperylenem, które okazały się niemal identyczne, odpowiednio 3,8 kcal/mol oraz 4,4 kcal/mol, co świadczy o tym, że właściwości elektronowe podstawnika w pozycji *peri* w perylenie nie wywierają praktycznie żadnego wpływu na przebieg cykloaddycji Dielsa-Aldera w odróżnieniu od układu benzenowego, gdzie wpływ podstawnika jest kluczowy na przebieg reakcji podstawienia elektrofilowego.

Zarejestrowana bardzo wysoka trwałość termiczna otrzymanych cykloadduktów jest w pełni odpowiednia dla ich wykorzystania w obszarze technologii optoelektronicznych, w tym jako warstw aktywnych w diodach typu SM-OLED dla zapewnienia termostabilności warstwy w warunkach pracy urządzenia.

Przedstawione w tej części dysertacji badania mają charakter pionierski a osiągnięte wyniki, podsumowane przez doktorantkę w 15 punktach na końcu pracy, wnoszą fundamentalny wkład do badań podstawowych i stosowanych. Dlatego moja końcowa ocena badań własnych jest również bardzo wysoka.

#### Błędy dostrzeżone w części badań własnych:

Str. 70. W zdaniu: „*Kolejny podrozdział poświęcony jest opracowaniu warunków .... acetylenodikarboksylanów dialkilowych do perylenu.*”, brak jest słowa *cykloaddycji*

Str. 70. W zdaniu: „*Kolejny podrozdział poświęcony jest opracowaniu warunków acetylenodikarboksylanów dialkilowych do perylenu*”, powinien być zastosowany dopełniacz, tj. „*acetylenodikarboksylanów dialkilu*”.

Str. 71. W zdaniu: „*Podrozdział 3.6. obejmuje zagadnienie cykloaddycji Dielsa-Aldera do perylenotrakarboksylanów tetraalkilowych*”, również powinien być zastosowany dopełniacz, tj. „*perylenotrakarboksylanów tetraalkilu*”.

Str. 74. Jest: „(po 5 ml)”. Winno być: (po 5 mL). Podobnie w innych miejscach pracy np. str.100.

Ogólna uwaga do całej pracy. Cytowania w tekście numerów schematów, rysunków i tabel powinny uwzględniać wielką literę w nazwie (np. Schemat 3, Tabela 5), gdyż rzeczowniki pospolite tabela, rysunek i schemat z numerem stają się rzeczownikami własnymi, oznaczającymi konkretną rzecz.

Str. 167. Tabela 44. Zdanie w nagłówku: „*Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa.*”, wymaga uzupełnienia.

Str. 177. Tabel 47. W zdaniu: „*Wydajności określone na podstawie analizy widm <sup>1</sup>H NMR mieszaniny poreakcyjnej.*”, cyfra 1 powinna być w indeksie górnym

## **5. Ocena części eksperymentalnej**

Opis części eksperymentalnej jest w mojej ocenie bez zastrzeżeń.

#### Błędy dostrzeżone w części eksperymentalnej:

- ml, winno być mL w wielu miejscach.

- Nazwy syntezowanych związków powinny zaczynać się z dużej litery, jako podtytuły.

## 6. Podsumowanie i konkluzja

W podsumowaniu, chciałbym wyrazić swoją wysoką ocenę merytoryczną recenzowanej dysertacji pod względem jej treści i wartości naukowych wnoszonych do wiedzy na temat nowych metod syntezy nanografenów opartych o rdzeń perylenu.

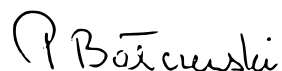
Praca doktorska Pani mgr Anety Kurpanik - Wójcik jest bardzo dobrze sporządzonym studium spełniającym w sposób ponadprzeciętny standardy prac doktorskich.

Należy na koniec podkreślić, że przedłożoną pracę doktorską czyta się z prawdziwą przyjemnością, zarówno jej część literaturową oraz część badań własnych, gdyż jest napisana w sposób interesujący, jasny i zrozumiały.

W ostatecznej konkluzji, pragnę poinformować Radę Naukową Wydziału Chemii PŁ, że Doktorantka w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej spełniła zarówno zwyczajowe, jak i ustawowe wymagania stawiane tego typu opracowaniom (Dz.U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr Anety Kurpanik - Wójcik do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, wnoszę o wyróżnienie tej pracy.

W uzasadnieniu wyróżnienia, chciałbym jeszcze raz podkreślić: 1) pionierski charakter badań doktorantki mających wymiar podstawowy i stosowany, 2) innowacyjność rozwiązań nie mających precedensu w literaturze lub osiągnięcie znacznie lepszych rezultatów od opisanych wcześniej w literaturze, ochronionych prawnie w 18 zgłoszeniach patentowych oraz patentach, 3) rozległość podjętych i zrealizowanych celów przedstawionych w 7 publikacjach, 4) interdyscyplinarność dysertacji wymagającej różnorodnej wiedzy, 5) wyraźnie dostrzegalną nie tylko w tekście dysertacji ale i w życiorysie naukowym doktorantki pasję badań i upowszechniania ich wyników, co otwiera Jej perspektywę do dalszego rozwoju oraz samodzielnie prowadzonych badań a w konsekwencji zdobywania kolejnych stopni naukowych.



Prof. dr hab. inż. Piotr Bałczewski

Łódź, 22.10.2024