



Warszawa, 5.11.2024

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Anety Kurpanik-Wójcik

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

Na wstępie chciałem wyjaśnić, że badania profesora dr. hab. inż. Stanisława Krompca widziałem dotąd głównie przez (dość wąski, przyznaję) okular swoich własnych badań w chemii metaloorganicznej (kompleksy rutenu, izomeryzacje, itd.). Rozprawa Doktorska, którą otrzymałem niedawno pocztą dotyczy jednak zupełnie innej tematyki, rozwijanej z wielkim powodzeniem w grupie profesora Krompca od ponad 10 lat: cykloaddycji — głównie reakcji Dielsa-Aldera. Dla mnie ta tematyka jest — jak napisałem — mniej znajoma, ale nie przeszkodziło mi to (a może właśnie pomogło?) przestudiować niniejszą Rozprawę z wielką uwagą.

Znając badania grupy profesora Krompca z innych obszarów, z ogromnym zaciekawieniem otworzyłem opasłą, lecz elegancko oprawioną książkę, będąc bardzo ciekaw jej zawartości. Przeglądając pracę po raz pierwszy, od razu rzuca się w oczy jej objętość, a szczególnie liczba wykonanych i opisanych w niej eksperymentów.

Zacznijmy jednak od początku. Praca składa się z 254 stron, i skomponowana jest w powszechnie przyjęty sposób, rozpoczynając się od *Streszczenia* (i jego odpowiednika w języku angielskim), przez *Wykaz Stosowanych Skrótów*, *Cel i Zakres Pracy*, *Część Literaturową*, *Część Badawczą* (którą będę nazywał Wynikami Własnymi, bo w sumie badania nad literaturą to też są badania — tylko, ze literaturowe), *Część Eksperymentalną*, *Podsumowanie i Wnioski*, następnie *Dorobek Naukowy* (będący jakby bibliografią własnych prac i dokonań Doktorantki) aż do właściwej *Bibliografii*.

Cel pracy podany jest bardzo precyzyjnie i widać, że Doktorantka nie miała najmniejszych trudności z jego zdefiniowaniem. Od razu też czytelnik jest poinformowany o potencjalnych trudnościach i problemach wcześniej odnotowanych w syntezie pochodnych perylenu, oraz istotnością tej tematyki.

Prawdziwe jednak wprowadzenie do chemii i strategii syntezy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) znajdujemy w *Części Literaturowej*, która liczy 50 stron. Należy podkreślić znakomity styl, szerokość (zaczynamy, a jakże od nanografenów!) jak i jakość tego opisu. W sposób bardzo ciekawy, szczegółowy, ale nie rozwlekły zostajemy przeprowadzeni przez bardzo kompetentną przewodniczkę od hi-



Starych badań nad WWA do najnowszych osiągnięć w syntezie pochodnych perylenów (w tym pochodzących z grupy jej Promotora). W ogóle, jakość i styl tej narracji godne są podkreślenia. Doktorantka używa naukowo precyzyjnego, ale nie nudnego żywego języka, i część tę czyta się bardzo płynnie, prawie jak powieść detektywistyczną.

Po lekturze tej części czytelnik sam może domyślić się co Doktorantka zamierza badać w swojej pracy, gdyż bardzo precyzyjnie przedstawia Ona co zostało poznane, a co jeszcze nie, co stanowi trudność, i jakie pytania pozostają jeszcze bez odpowiedzi. To wyobrażenie, które sam czytelnik sobie wytworzył śledząc Część Literaturową jest potwierdzone w krótkim (2 strony) wstępie do *Wyników Własnych*.

Doktorantka rozpoczyna badania od najbardziej oczywistego motywu rozbudowy układu perylenu polegającego na cykloaddycji arynów do perylenu. Podobnie jak w *Części Literaturowej* także tutaj język użyty w Pracy jest naukowo precyzyjny, ale żywy i naturalny.

Już pierwsze opisy wykonanych doświadczeń pozwalają docenić warsztat Pani mgr Anety Kurpanik-Wójcik, która niewątpliwie jest utalentowaną eksperymentatorką. A na dodatek potrafi szybko i bardzo trafnie wyciągać wnioski z wykonanych doświadczeń, co pozwala jej prędzej czy później (a raczej prędzej) osiągać zakładane cele, nawet pomimo obserwowanych w niektórych eksperymentach trudności i problemów.

W części *Wyniki Własne* przedstawione są badania, które daje się pogrupować w następujące bloki tematyczne:

- cykloaddycja naftynów do perylenu
- cykloaddycja acetylenodikarboksylanów do perylenu
- cykloaddycja benzenu do pochodnych benzo[1,2,3,4-ghi]peryleny
- cykloaddycja do pochodnych perylenu podstawionych w pozycjach *peri* grupami aminowymi
- cykloaddycja do peryleno-tetraestrów

W ramach pracy przeprowadzono szereg eksperymentów, mających na celu dobór korzystnych warunków prowadzenia cykloaddycji dienofili takich jak aryny, acetylenodikarboksylany dialkylowe czy N-fenylotriazolinodion. Jako dieny zastosowano 3,10-bis[di(*p-tert*-butylofenylo)amino]perylen oraz pochodne perylenotetrakarboksylanów tetraalkilowych (jak podkreśla Doktorantka, cykloaddycje wspomnianych dienofili do tego rodzaju dienów nie miały precedensu w literaturze). Zawsze po dokonaniu syntezy kolejnej klasy pochodnych Doktorantka starannie bada ich właściwości fizykochemiczne (w tym zamieszcza zdjęcia produktów w stanie stałym i w roztworze, także po wzbudzeniu światłem UV, a nawet zdjęcia w czasie chromatografii kolumnowej i płytek TLC, co jest bardzo dobrym pomysłem), własności optyczne, oraz koreluje to z wynikami badań DFT. Szczególnie poglądowe jest tutaj graficzne przedstawienie zopty-



malizowanych trójwymiarowych struktur pochodnych perylenu wraz z konturami orbitali HOMO/LUMO. Gdzie wydawało się to potrzebne zbadano też rozpuszczalność i trwałość termiczną produktów, co jest istotnym parametrem w ewentualnych zastosowaniach jako OLED.

Takie ułożenie wyników daje dobrze zdefiniowane kolejne paczki/podrozdziały, zawsze o tej samej strukturze: Cel → synteza substratów i wybór metody oraz wykonanie syntezy produktów → własności fizykochemiczne produktów oraz – najważniejsze optyczne oraz na koniec → analizy DFT i wnioski.

Ta repetytywna struktura bynajmniej nie jest nudna przez swoją powtarzalność, gdyż Doktorantka dobrze prowadzi narrację, i zawsze ciekawie opisuje czemu w danym momencie bada te a nie inne pochodne perylenu, i jaki jest związek pomiędzy kolejnymi iteracjami.

Na pewno nie mam tak głębokiej wiedzy o chemii wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych jak np. mój szacowny Kolega, profesor Daniel Gryko, ale syntezę organiczną trochę zdarzyło mi się praktykować. Dlatego jeszcze raz chcę w tym miejscu podkreślić mój podziw dla umiejętności Doktorantki na polu syntezy organicznej. W pracy podanych jest wiele przykładów pokazujących wysokie umiejętności i intuicję chemiczną Pani Anety Kurpanik-Wójcik. Dotyczy to zarówno prostych „technicznych” problemów jak ten, opisany na stronie 146 przypadek, gdy produkt „utknął na żelu krzemionkowym”, ale też bardziej strategicznych decyzji, jak planowanie całych ścieżek syntetycznych. Bardzo zaciękały mnie też próby polepszenia wyników cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów do perylenu za pomocą wysokiego ciśnienia w roztworze (powyżej 1 GPa). Wykazano korzystny wpływ ciśnienia na konwersję i możliwość obniżenia temperatury reakcji, choć zastosowana aparatura limitowała skalę tych reakcji.

Podsumowując tę część, która liczy ponad sto stron (114), jestem pełen podziwu dla wiedzy, intuicji, sumienności i pracowitości Doktorantki. Badania, które wykonała są nowatorskie i ważne z praktycznego punktu widzenia (o czym świadczą liczne zgłoszenia patentowe, których Pani Aneta Kurpanik-Wójcik jest współautorką).

Po pochwaleniu opisów i wewnętrznej logiki eksperymentów z części *Wyniki Własne* także *Część Doświadczalna* nie mogła mnie zaskoczyć negatywnie – i nie zaskoczyła. Jak się spodziewałem opisy są szczegółowe, precyzyjne, i na pewno dadzą się powtórzyć. Zresztą – jak się domyślam – takie było założenie, i niniejsza praca doktorska, tak szczegółowa i wielowątkowa ma stanowić kompendium metod, dostępnych do przyszłego wykorzystania w innych zespołach badawczych lub firmach (stąd też tak liczne aplikacje patentowe, których Doktorantka jest współautorką). Związki otrzymane przez Doktorantkę są czyste, co potwierdzają niezbędne analizy, a te które są nieopisane w literaturze, są zanalizowane w pełni. Czy w przypadku gdy podana jest temperatura topnienia to związek był rekryształizowany do stałej jej wartości, a jeśli



tak to dlaczego nie podano z jakich rozpuszczalników był kryształizowany? Rozumiem, że z powodu trudności w kryształizacji wielu z badanych pochodnych zamiast analizy elementarnej zdecydowano się na pomiar mas wysokiej rozdzielczości. Swoją drogą, w przypadku jonizacji elektronami (EI) wydaje mi się, że zjonizowana molekula to kationorodnik (M^+), a nie jak napisano, kation (M^+)?

Skoro już o tej pomyłce mówimy, to przyjęło się, że jeśli Recenzent nie znajdzie w Rozprawie jakichś mniejszych lub większych błędów to znaczy, że nie wykonał dobrze swojej pracy. Pomimo, że ja nie mam takiego przekonania, aby jednak tradycji stało się zadość, chciałem wskazać kilka słabszych punktów. Na przykład, na stronie 30 przydałby się schemat syntezy, z narysowaną strukturą pochodnej bis(nafto)koronotetraestru, gdyż dla laika (jakim jest Recenzent) może to być nieco niejasne. Podobnie, na tej samej stronie, w podrozdziale 2.3.1.3. gdzie czytamy „Możliwe jest również bezpośrednio podstawienie perylenu w pozycji *orto*, choć tego typu modyfikacje strukturalne nie są zbyt popularne” przydałby się komentarz na temat przyczyn niepopularności tego podejścia? Czy chodzi o niewielkie wydajności syntez, czy o inne problemy? Czasem, ale bardzo rzadko zdarzają się drobne pomyłki stylistyczne, czy kolokwializmy, ale nie będę ich tu wymieniał. Zamiast tego, jako miłośnik typografii podzielę się pewną sztuczką: gdy w tak ułomnym programie jakim jest MS Word decydujemy się na wyrównanie tekstu na stronie do obu marginesów, oraz nie włączymy dzielenia wyrazów, to aby uniknąć nieestetycznych dużych odstępów pomiędzy wyrazami w wierszu („dziur”) – szczególnie w przypadku długich nazw IUPAC – trzeba wymusić dzielenie takich słów, wstawiając za pomocą kombinacji klawiszy [Ctrl]+[-] kod opcjonalnego podziału wyrazu (nie należy tego żałować, dając go wystarczająco gęsto, aby długie nazwy chemiczne ładnie się łącały).

Przechodząc do kolejnej części – *Podsumowanie i Wnioski* opisane są aż na 7 stronach w wielu podpunktach. Jako, że głównym celem niniejszej Rozprawy Doktorskiej było ukazanie potencjału zastosowania reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera do perylenu oraz jego pochodnych jako użytecznego „narzędzia syntetycznego” w strategii APEX (ang. annulative π -extension), w podsumowaniu omówiono kluczowe sukcesy w tym podejściu, skromnie acz zdecydowanie podkreślając ich innowacyjność (i wymieniając patenty i publikację). Bez wątplenia Doktorantce udało się zrealizować założony cel, i wykazać, że cykloaddycja Dielsa-Aldera stanowi doskonałe narzędzie syntetyczne do tworzenia π -rozbudowanych pochodnych perylenu.

Doktorantka następnie wymienia swój całościowy *Dorobek Naukowy*, na który składają się publikacje (siedem) oraz patenty i zgłoszenia patentowe (osiemnaście!), konferencje, udział w projektach badawczych, i uzyskane nagrody. Nie zawsze taka część jest włączana do Rozprawy, ale i tak osiągnięcia te zwyczajowo wymieniane są w czasie publicznej obrony, w momencie przedstawiania sylwetki doktoranta/ki.

Spis cytowanej literatury liczy 195 pozycji, i w poza częścią publikacji z „rysu historycznego” w większości obejmuje najnowszy okres w literaturze.



Biorąc pod uwagę całość Rozprawy, pragnę stwierdzić, że dawno nie widziałem tak bogatej i kompletnej rozprawy doktorskiej. Autorka – myślę, że nie bez powodu – na motto pracy wybrała piękny cytat z ks. prof. Michała Hellera „*Piękno naukowej przygody polega na tym, że nigdy nie zabraknie dalszych znaków zapytania*”. I taka jest ta praca. Bogata, realizująca wszystkie założone cele badawcze, ale jednocześnie generująca kolejne pytania i wyznaczająca nowe kierunki.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 poz. 742 z późn. zm.). Dlatego też, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Anety Kurpanik-Wójcik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, ze względu na nowatorstwo badań i ważne zastosowania opisanych związków, liczne zgłoszenia patentowe, oraz ponadprzeciętną jakość Rozprawy wnioskuję o jej wyróżnienie.

Prof. dr hab. inż. Karol Grela, MAE