



Rada Naukowa
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Łódź

Warszawa 28. października 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Pomikło
Mono- i dirodniki oparte na dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu

Rozprawa doktorska Pani Dominiki Pomikło wpisuje się w coraz bardziej popularną w skali globalnej tematykę trwałych rodników. Od opisania pierwszego trwałego rodnika upłynęło już ponad 100 lat. W tym okresie dokonano wielu wspaniałych odkryć, w rezultacie których znanych jest kilka klas trwałych rodników. Niektóre z nich takie jak TEMPO znane są każdemu chemikowi organikowi. W ostatniej dekadzie szczególnie popularny stał się nurt tzw. diradikaloidów (*ang. diradicaloids*). Chemicy i fizycy analizują w jakim stopniu cząsteczka policyklicznego związku aromatycznego ma charakter otwarto-powłokowy a w jakim zamknięto-powłokowy. Innym nowym kierunkiem jest luminescencja rodników. Trwałe rodniki mogą znaleźć zastosowanie w obrębie szeroko pojętej optoelektroniki organicznej, a w szczególności jako bloki budulcowe w materiałach magnetycznych wykorzystywanych jako filtry spinowe. W kontekście tej rewitalizacji tematyki trwałych rodników wybór tematu pracy doktorskiej dokonany przez doktorantkę uważam za słuszny.

Celem niniejszej rozprawy była opracowanie nowych metod syntetycznych i zbadanie właściwości rodników opartych na rdzeniu benzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu. Rodniki te otrzymał jako pierwszy Blatter w 1981 r. i od tamtej pory noszą one nazwę rodników Blattera. Jak pisze sama autorka cel jej rozprawy doktorskiej wpisuje się w szerszy cel pracy zespołu prof. Kaszyńskiego którym jest opracowanie nowej klasy barwników dichroicznych absorbujących w bliskiej podczerwieni. Konkretnymi celami doktorantki było: (1) opracowanie wygodnych metod syntetycznych prowadzących do rodników Blattera sfunkcjonalizowanych w pozycji C(3), (2) ogólne rozszerzenie możliwości strukturalnych istniejących dla rodników Blattera; (3) otrzymanie i charakteryzacja dirodników opartych na rdzeniu benzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu.

Rozprawa doktorska Pani mgr Pomikło jest napisana w sposób nie do końca klasyczny tzn. składa się ze wstępu literaturowego, trzech publikacji oraz dosyć dokładnie opisanych dwóch



publikacji, które zostały zaakceptowane do druku w chwili złożenia rozprawy. Nasuwa się pytanie dlaczego te zaakceptowane publikacje nie zostały po prostu dołączone w całości co pozwoliłoby na skrócenie opisu w „przewodniku”. Część literaturowa tzn. rozdział 4 jest napisana bardzo dobrze, daje ona wszechstronny, panoramiczny obraz zagadnień, które autorka uznała za najważniejsze z punktu widzenia tematyki samej pracy tzn. historii trwałych rodników, metodologii syntetycznych, właściwości fotofizycznych oraz inne właściwości fizykochemicznych. Zawiera również, co jest bardzo cenne, ogólny wstęp do chemii stabilnych rodników. Chociaż jak wspominałem wcześniej tematyka ta stała się bardziej popularna, bardzo dobrze napisany wstęp się jednak przydaje.

Na badania własne w recenzowanej rozprawie doktorskiej składa się poniekąd pięć publikacji opublikowanych w czasopismach o dobrym współczynniku wpływu (IF). Publikacje te dotyczą syntezy rodników Blattera lub ich bezpośrednich prekursorów tzn. benzo[e][1,2,4]triazyn. Badanie rodników Blattera, zapoczątkowane oczywiście przez samego odkrywcę, nabrało przyspieszenia w ostatniej dekadzie. Wypada tu wymienić, poza promotorem pracy doktorskiej prof. Piotrem Kaszyńskim, takie nazwiska jak Andrzej Rajca czy Panayiotis Kountentis. Niewątpliwie niezwykła trwałość tych rodników oraz ich niezła dostępność syntetyczna odpowiadają za popularność tych obiektów badawczych. Jednak dostępność syntetyczna miała do tej pory dużo ograniczeń. Z jednej strony zostało opracowanych kilka metod syntezy rodników Blattera. Z drugiej jednak strony istniejące strategie syntetyczne posiadają wiele ograniczeń tzn. podstawniki nie mogą być umieszczone we wszystkich pozycjach w obrębie rdzenia tych cząsteczek.

W pierwszych trzech publikacjach (*J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6377-6394, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6995-6999, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 2999-3011) Pani Pomikło opisała swoje osiągnięcia dotyczące syntezy monorodników opartych na rdzeniu benzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu. Jak podkreśla autorka metodologie prowadzące do rodników Blattera istniejące do tej pory co prawda umożliwiały ich syntezę ale w ograniczonym zakresie jeśli chodzi wachlarz możliwych do umieszczenia podstawników. Mgr Pomikło opracowała dwie metody prowadzące do benzo[e][1,2,4]triazyn, m. in. kondensację guanidyn lub amidyn z 1-fluoro-2-nitrobenzenem. Związek tych osiągnięć z głównym tematem rozprawy jest oczywisty. Benzo[e][1,2,4]triazyny były potem kluczowym substratem w syntezie rodników Blattera. W następnej pracy doktorantka opracowała metodę syntezy rodników Blattera poprzez addycję związków litoorganicznych do tych triazyn, określając przy tym ograniczenia tej metody.

Rezultatem tych osiągnięć syntetycznych było otrzymanie przez doktorantkę łącznie 15 rodników, które poddała wszechstronnej charakteryzacji (UV-vis, EPR, woltametrii cyklicznej, etc.).



Jako syntetyk zawsze doceniam opracowanie nowych metod syntetycznych. W wielu przypadkach „diabeł tkwi w szczegółach” i niewielka zmiana w taki sposób by znany już wcześniej proces przebiegał z większymi wydajnościami a oczyszczanie było łatwiejsze jest konkretnym osiągnięciem, które może przełożyć się na popularność danego bloku budulcowego. W tym kontekście opracowanie nowych warunków reakcji syntezy benzo[e][1,2,4]triazyn jest cenne z praktycznego punktu widzenia.

Rezultaty zawarte w trzech pierwszych artykułach były fundamentem, na którym doktorantka oparła się syntezując dwurodniki.

Czwarty artykuł (*Mater. Chem. Front.* 2023, 7, 4928-4943) opisuje opracowanie ogólnej strategii syntezy dwurodników Blattera. Przy użyciu azafilowej addycji PhLi do bi-benzo[e][1,2,4]triazyn doktorantka otrzymała trzy dwurodniki Blattera połączone bezpośrednio przez bogate w spin pozycje C(6) i C(7). Następnie scharakteryzowała te barwniki funkcjonalne metodami spektroskopowymi, elektrochemicznie oraz strukturalnie. Porównując te wyniki z parametrami dla analogicznych monorodników, określiła że rosnąca stabilność singletu w szeregu ($\Delta E_{S-T} = -0,81$ do $-1,33$ kcal mol⁻¹) koreluje ze zmniejszającym się indeksem γ (0,99–0,81) i malejącą odległością C–C (1,481–1,467 Å) między jednostkami heterocyklicznymi oraz z rosnącą gęstością spinu w miejscach łączenia (0,04 i 0,07).

W ostatniej, piątej pracy (*Chem. Eur. J.* 2023, 29, e202301069) doktorantka udowodniła, że reakcje benzo[e][1,2,4]triazyn z dilitiobenzenami prowadzą do dirodników Blattera połączonych w pozycjach N(1) poprzez jednostkę sprzęgającą spin tzn. 1,4-fenylene lub 1,3-fenylene. Pomiarzy EPR w zmiennej temperaturze w roztworach stałych polistyrenu wykazały, że przerwy energetyczne singlet-triplet wynoszą odpowiednio $-3,02(11)$ i $-0,16(1)$ kcal mol⁻¹ dla 1,4-fenyleny i 1,3-fenyleny. Wyniki sugerują prosty i skuteczny dostęp do rodziny stabilnych dwurodników Blattera z kontrolowaną przerwą S-T poprzez odpowiedni wybór jednostki sprzęgającej.

Nie mam zastrzeżeń do wkładu doktorantki w prace 1-3, na podstawie załączonych oświadczeń.

Doktorantka nie ustrzegła się błędów małego kalibru. I tak np. na stronie 61, mamy ‘convient’ i ‘convinient’ zamiast ‘convenient’.

Podsumowując, czytając ‘przewodnik’ oraz publikacje, ma się odczucie, że jest to bardzo dobra rozprawa doktorska, która wyznacza nowe kierunki rozwoju dla chemii trwałych rodników. Zarówno sukcesy czysto syntetyczne jak i fizykochemiczne są niebagatelne i wpłyną na ewolucję tej tematyki w skali globalnej. Do największych osiągnięć pracy zaliczam: (1) otrzymanie i wszechstronną charakteryzację dirodników Blattera o różnej przerwie S-T i wykazanie korelacji



pomiędzy strukturą a właściwościami. (2) Opracowanie nowych metod syntetycznych, które stworzyły fundament do osiągnięcia (1).

Otrzymane przez doktorantkę rezultaty są bardzo oryginalny rozwinięciem prac prowadzonych wcześniej w różnych zespołach naukowych na świecie. Patrząc szerzej rozprawa ta, jako typowa praca dotycząca barwników funkcjonalnych obejmuje nie tylko syntezę ale i zbadanie właściwości fizykochemicznych. Jest to zgodne ze współczesnymi trendami w tej dziedzinie i należy to uznać za zaletę tej dysertacji.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska prezentuje interesujący materiał badawczy i spełnia wymagania ustawowe a w szczególności odpowiada wymaganiom określonym w art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669) i wnoszę o dopuszczenie jej autorkę mgr. Dominikę Pomikło do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zarówno poziom naukowy badań, jak i jakość opracowania wyników są bardzo wysokie. Należy podkreślić, że starsze artykuły wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały zauważone przez społeczność międzynarodową. I tak np. artykuł *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6995–6999 ma 8 cytowań nie pochodzących z grupy prof. Kaszyńskiego. Jeszcze lepiej cytowana jest praca *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6377–6394 (15 niezależnych cytowań). Prowadzone badania miały dobrze umotywowany cel. Doktorantka udowodniła, że charakter mostka jest kluczowy jeśli chodzi o właściwości fizykochemiczne dwurodników. Udowodniła więc hipotezę mówiącą, że przerwa energetyczna pomiędzy stanami podstawowym i wzbudzonym może być regulowana poprzez charakter łączącego je mostka strukturalnego.

Mając na uwadze te wszystkie osiągnięcia, zachęcam Radę Naukową CBMiM do rozważenia możliwości wyróżnienia przedmiotowej rozprawy zgodnie z wewnętrznymi kryteriami wyróżnień.