



prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



1

Kraków, 31/10/2023

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Dominiki Pomikło zatytułowanej *Mono- and diradicals derived from dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl***

Niesparowane elektrony w związkach organicznych wykazujących różny stopień złożoności strukturalnej czy też komplikacji syntetycznej stanowią niezwykle istotne zagadnienia, które koncentruje się na kontrolowanej syntezie wspomnianych pochodnych, ale także na charakterystyce uzyskanych związków, a w dalszej kolejności także próby ich zastosowania. A należy podkreślić, że spektrum potencjalnych możliwości zastosowań jest niezwykle szerokie, choć współcześnie główny nacisk kładziony jest na obserwowane właściwości optyczne (znacząco przesunięte w stronę czerwieni) czy też magnetyczne gdzie obecność niesparowanego elektronu(ów) pozwala na kontrolę oddziaływań typu ferro- lub antyferromagnetycznych. Zarówno obecność pojedynczego niesparowanego elektronu (dublet), jak i możliwa obserwacja dwóch rozdzielonych składowych (potencjalna równowaga singlet-tryplet) szczególnie w ostatnim czasie zyskuje na znaczeniu. Zagadnienie badawcze zadające pytania dotyczące możliwości kontrolowania dostępności stanu trypletowego, czy też singletowego (wariant *open-shell*) stanowi niezwykle istotne zadanie jednak obwarowane jest szeregiem wyzwań. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska podejmuje tę tematykę, a mgr Dominika Pomikło postawiła sobie ambitny cel opracowania ścieżek syntetycznych prowadzących do stabilnych pochodnych otwartopowłokowych zróżnicowanych strukturalnie a wykorzystujących motyw tzw. rodnika Blattera.

Przedstawiona do oceny praca przygotowana jest w formie dopuszczanej przez obecne unormowania prawne i bazuje na krótkim wprowadzeniu do prowadzonych badań oraz podsumowaniu każdej z publikacji pokazującym ich zawartość. W związku z tym do dokumentacji dołączone zostały także wszystkie publikacje w formie elektronicznej. Główną część pracy poprzedza strona tytułowa (w języku angielskim i polskim), za którymi znaleźć można podziękowania oraz wykaz projektów, w których Doktorantka brała udział w trakcie realizacji swojej pracy. Dalej pojawia się spis treści, z którego wynika, że praca składa się z 10 rozdziałów i zamknięta została na 229 numerowanych stronach. Sama praca przygotowana została w języku angielskim, a skonstruowana jest na bazie 5 prac oryginalnych opublikowanych w latach 2019-2023. W czterech z nich (D2-D5) Doktorantka jest pierwszym autorem, a w chronologicznie najstarszej pracy (D-1) jest autorem 2. Ze względu na





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



2

konieczność podążania za wytycznymi Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. do dysertacji dołączone są oświadczenia wszystkich współautorów (rozdział 10, strona 225), które jednoznacznie określają wkład każdego z Autorów i nie pozostawiają żadnych wątpliwości co do udziału mgr Pomikło w realizowanych projektach. Sam udział należy uznać za znaczący i pozwalający na wystąpienie z wnioskiem o nadanie stopnia doktora. We wstępie/wprowadzeniu (rozdział 4, strona 16) do prowadzonych badań Doktorantka przedstawia w sposób przystępny i przejrzysty zagadnienia tworzenia trwałych struktur rodnikowych zarówno w wariacie węglowym, jak i heteroatomowym, w tym azotowym jako głównym zainteresowaniem prowadzonych w ramach rozprawy badań. Autorka klarownie przedstawia również motywację stojącą za prowadzonymi badaniami. Szczególnie istotnym z punktu widzenia rozprawy było omówienie koncepcji pochodnych birodnikowych (dirodnikowych) (początek strona 25). To bardzo szeroko badane obecnie zagadnienie, które stanowi spore wyzwanie syntetyczne np. ze względu na zwiększoną reaktywność, choć jest zjawiskiem dość powszechnym przy odpowiedniej konstrukcji pochodnych nienasyconych zarówno w wariacie wyłącznie węglowym, jak i pochodnych domieszkowanych, np. azotem czy borem. Poza wprowadzenie do tematyki syntetycznej otrzymywania rodników (zarówno w stanie dubletowym, jak i trypletowym/singletowym otwartopowłokowym) Autorka przybliżyła również techniki badawcze, które pozwalają na charakterystykę wspomnianych pochodnych. To bardzo interesująca lektura, która pozwala czytelnikowi zbudować sobie właściwe tło umożliwiające odpowiednią ocenę wkładu przedstawianych wyników w dziedzinę. Osobiście przeczytałem tę część pracy z dużą przyjemnością i choć można w niej dostrzec pewien pośpiech w pisaniu, co zobrazowane jest swoistym nagromadzeniem literówek, czy też pewnej niekonsekwencji interpunkcyjnej to jest to solidne wprowadzenie do realizowanej tematyki i z całą pewnością stanowi wartościowe opracowanie, które pokazuje również dojrzałość doktorantki, która bardzo selektywnie dobiera treści zawarte we wstępie podporządkowując je konkretnej myśli. To niezwykle istotna umiejętność szczególnie obecnie, gdzie natłok każdego dnia publikowanych opracowań naukowych stwarza spore kłopoty w choćby tzw. 'byciem na bieżąco'. Muszę jednak z obowiązku recenzenckiego wspomnieć o jednej nieścisłości, która ma istotne znaczenie i jak podejrzewam wynika z niedopatrzenia i może zostać potraktowana jak błąd edycyjny. Na stronie 45 Autorka przedstawia równowagę dla pochodnej 4.49f wykorzystując strzałkę rezonansową dla przemiany redoks. Wydaje się, że zabrakło tam struktury charakterystycznej dla pochodnej C6, która przechodzi w strukturę chinoidalną w układzie donor-akceptor. W obecnej postaci wymaga utlenienia.





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



3

Część poświęconą badaniom własnym Autorka rozpoczyna od precyzyjnego przedstawienia motywacji do swojej pracy (rozdział 5, strona 61). Można w tej części łatwo odnaleźć podstawowy cel jakim było uzyskanie dostępu do stabilnych diradników bazujących na pochodnych heterocyklicznych (***The main goal of this work was access to stable diradicals incorporating benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl (...)***; strona 61). Oczywiście celem pracy nie było samo otrzymanie/opracowanie ścieżek syntetycznych, ale również określenie parametrów spektroskopowych i możliwości wykorzystania uzyskanych pochodnych w kolejnych motywach strukturalnych.

Rozdział 6 to zwięzłe przedstawienie wyników zawartych we wszystkich publikacjach stanowiących podstawę rozprawy. Kolejność przedstawianych wyników podporządkowana jest rozwojowi prowadzonych badań i widać wyraźnie, że z każdym pojawiającym się układem rodnikowym rośnie stopień komplikacji badanych pochodnych, co można uznać za klasyczne podejście typu *bottom-up*, gdzie kolejna zmienna wprowadzana jest do pochodnych po zbudowaniu bazy wiedzy pozwalającej na kolejny stopień komplikacji. To z punktu widzenia syntezy typowe podejście, które w sposób racjonalny pozwala na otrzymanie oczekiwanych pochodnych. Pierwsze trzy prezentowane publikacje koncentrują się na opracowaniu ścieżek syntezy pozwalających ostatecznie na uzyskanie rodników typu Blattera. Początek jednak stanowi opracowanie efektywnej ścieżki otrzymywania szkieletu benzotriazyny (**JOC, 2019**) dodatkowo modyfikowanej w pozycji 3 otwierając możliwości dalszych jego modulacji np. na drodze reakcji katalitycznych, ale również pozwalając na uzyskanie benzotriazynowych szkieletów podatnych na dalsze zmiany prowadzące do stabilnych rodników. To zresztą zostało zrealizowane w kolejnych krokach a opublikowanych w kolejnej pracy z roku 2019 (**Organic Letters**), gdzie opisane została konwersja otrzymanych poprzednio szkieletów heterocyklicznych w struktury rodnikowe. W kolejnej Doktorantka kompleksowo przedstawia alternatywną drogę otrzymywania pochodnych heterocyklicznych z wykorzystaniem motywu guanidynowego, ale także przedstawia pełny opis otrzymywanych rodników (**JOC, 2023**). Należy podkreślić, że wyniki zawarte w omawianych publikacjach mają charakter międzydziedzinowy i w sposób kompleksowy opisują obserwowane właściwości z wykorzystaniem szeregu technik badawczych niezbędnych do pełnej charakterystyki. Co istotne mgr Pomikło brała czynny udział we wszystkich z nich, co dodatkowo podkreśla właściwe przygotowanie do realizowanych zadań badawczych.

Dwie kolejne składowe rozprawy (**Mater. Chem. Front. 2023** i **Chem. Eur. J. 2023**) to publikacje pokazujące możliwość tworzenia pochodnych diradnikowych z wcześniej otrzymanych stabilnych rodników łącząc je bezpośrednio poprzez pozycje w pierścieniu benzo (łączenie *para-para*) zachowując możliwość występowania struktur rezonansowych





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



4

znanych z węglowodoru Thielego lub Cziczibabina (możliwość występowania równowagi S-T (**MCF, 2023**)) lub też poprzez łącznik fenylenowy w wariacie *meta* (**CEJ, 2023**) uniemożliwiającym prosty rezonans. W obu przypadkach pełna charakterystyka uzyskanych pochodnych pozwoliła na szczegółowe opisanie zależności pomiędzy skrupulatnie wprowadzanymi pochodnymi z niesparowanym elektronem/elektronami ostatecznie pozwalając na zaproponowanie sposobu konstrukcji pochodnych zbudowanych z rodników Blattera w kierunku modulowania równowagi singlet-tryplet i obniżenia energii stanu trypletowego.

Muszę powiedzieć, że z lektury przedstawionej do oceny pracy wyłania się obraz niezwykle doświadczonego badacza, a pani mgr Dominika Pomikło przedstawiła szereg niezwykle intrygujących obserwacji, które były możliwe dzięki precyzyjnemu zaplanowaniu i otrzymaniu szkieletów rodnika Blattera i ich połączeniu w struktury zawierające dwa centra paramagnetyczne. W samej pracy zacytowane zostały 160 pozycje literaturowe (rozdział 7, strona 173) pochodzące z różnych lat, co świadczy o dogłębnym zrozumieniu zagadnienia, ale także o dojrzałości naukowej Doktorantki, która chcąc twórczo rozwinąć dziedzinę świadomie sięga po wcześniejsze obserwacje. Należy podkreślić, że całkowity dorobek naukowy mgr Dominiki Pomikło to na chwilę obecną 6 publikacji naukowych z czego 5 stanowi podstawę ocenianej rozprawy doktorskiej, na które składają się publikacje z bardzo dobrych czasopism organicznych (2 x *JOC*, 1 x *Org. Lett.*), materiałowych (1 x *Mater. Chem. Front.*) czy ogólnochemicznych (1 x *Chem. Eur. J.*). Sumaryczny współczynnik wpływu wspomnianych 5 publikacji przekracza 20 (23.7) co daje średnią na publikację 4.7. To bardzo znaczący wynik pokazujący wagę poruszanych przez mgr Pomikło problemów badawczych. W swoje pracy Doktorantka brała udział w realizacji kilku projektów naukowych, a także aktywnie prezentowała swoje wyniki badań na konferencjach naukowych (szczegóły w rozdziale 8, strona 182) otrzymując także stypendium Dyrektora Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk za swoją aktywność.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera niezwykle interesujący materiał poznawczy, który twórczo rozwija dziedzinę dodając do niej szereg nietrywialnych obserwacji spośród których za najciekawsze uznać należy powstawanie pochodnych z dwoma centrami rodnikowymi i określenie ich wzajemnej relacji. Wszelkie moje uwagi, których muszę przyznać w tym przypadku miałem niewiele podyktowane są obowiązkiem recenzenckim, który nakłada określone rygory. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Dominiki Pomikło spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl Ustawy Prawo o Szkolnictwie





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



5

Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r., ale również w sposób zadowalający podążyła za standardami zwyczajowymi i wnoszę do wysokiej Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie mgr inż. Dominiki Pomikło do dalszych etapów przewodu doktorskiego

Ponadto biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań, ich skrupulatność i bardzo głębokie zrozumienie szeregu aspektów strukturalnych w obrębie precyzyjnie zaplanowanych i otrzymanych materiałów budowanych na bazie szkieletów rodnikowych wnoszę o wyróżnienie pracy. Praca w sposób niezaprzeczalny poszerza pojmowanie zachowania pochodnych otwartopowłokowych w wariacie heterocyklicznym dostarczając również szereg informacji na temat możliwości otrzymania w sposób kontrolowany właściwych rodników. Na szczególne podkreślenie zasługuje zbudowanie bazy pochodnych, których charakter rodnikowy został szczegółowo opisany zarówno spektroskopowo, jak i teoretycznie. Już te obserwacje pozwalają na wyróżnienie przedmiotowej rozprawy, ale sama praca idzie dalej otwierając bazę pochodnych di(bi)rodnikowych, których dokładnie zaplanowana struktura pozwala na modulację równowagi singlet-tryplet ostatecznie wpływają znacząco na stabilizację stanu trypletowego.

W świetle powyższego wnoszę do wysokiej Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Dominiki Pomikło.

Kraków, 31/10/2023

Miłosz Pawlicki

