



WYDZIAŁ CHEMII

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 5 sierpnia 2019 r.

dr hab. Magdalena Małecka, prof. UŁ
tel. kom. 602 372 707
e-mail: magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Piotra Goszczyckiego pt. „*Optymalizacja właściwości spektralnych pochodnych pirolo[2,3-*b*]pirazyny poprzez modyfikacje strukturalne*” wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr hab. Katarzyny Ostrowskiej.

Poszukiwanie nowych materiałów o właściwościach fluorescencyjnych stanowi dziś ważny element podczas projektowania materiałów OLED (organiczne diody elektroluminescencyjne) czy też sensorów fluorescencyjnych. Stąd też ciągle obserwuje się rosnące zainteresowanie związkami wykazującymi fluorescencję i ich wykorzystanie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu np.: optoelektronice, diagnostyce czy analityce.

Rozprawa doktorska mgr Piotra Goszczyckiego doskonale wpisuje się w ten nurt badań poszukiwania materiałów fluorescencyjnych i jest poświęcona syntezie pochodnych układu pirolo[2,3-*b*]pirazyny oraz zbadaniu właściwości fluorescencyjnych, wydajności kwantowych. Wybrane i zsyntetyzowane grupy pochodnych to pochodne pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny, pirolo[3,4-*d*]tieno[3,2-*b*]pirydyny, tieno[3,4-*b*]pirazyny oraz pirazyno[2,3-*g*]chinoksaliny, enaminy pochodne pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny oraz kompleksy tych ostatnich ligandów z kobaltem, miedzią i cynkiem.

Struktura oraz treść rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska ma klasyczny układ, oparty na 6-ciu głównych częściach, zawierających wstęp, zdefiniowany cel pracy, omówienie aktualnego stanu wiedzy o fluorescencji (tzw. przegląd literaturowy) opis badań własnych, podsumowanie wyników i część eksperymentalną. Praca zawiera również bibliografię (61 pozycji) i dorobek publikacyjny doktoranta oraz suplement, który jest zbiorem widm NMR, UV-Vis oraz danych

tel.: 42 635 57 31, fax;
ul. Pomorska 163/165 3, 90-236 Łódź
e-mail: magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl

➔ www.uni.lodz.pl

krystalograficznych. W suplemencie zabrakło mi kopii publikacji, które zawierały część wyników z dysertacji Pana Piotra. W pracy zostały zamieszczone tylko materiały dodatkowe do tych publikacji.

Wstęp teoretyczny zawiera zdefiniowanie pojęcia fluorescencji oraz opis substancji, które wykazują zjawisko fluorescencji. Następnie doktorant bardzo zwięźle opisuje cel swojej pracy i przechodzi do przeglądu literaturowego. Zaskakująca jest struktura tych trzech części, osobiście uważam, że po krótkim wprowadzeniu, tematycznie bardzo pasuje rozdział dotyczący przeglądu literaturowego, a na końcu zdefiniowanie celu pracy. Nie mniej jednak na podkreślenie zasługuje fakt, że część literaturowa zawiera zwięźły opis układów molekularnych charakteryzujących się fluorescencją w oparciu o najnowszą literaturę. W przeglądzie literaturowym zabrakło jednak wzmianki o zjawiskach, które wzmacniają i wygaszają fluorescencję i o ich mechanizmach. Tym bardziej jest to istotne, jeśli Autor przeprowadza w dyskusji wyników mechanizmy wygaszania bądź wzmacniania fluorescencji w kontekście zmiany podstawników w cząsteczkach. Dla czytelnika użytecznym rozszerzeniem tej części rozprawy byłoby ogólne omówienie typów oddziaływań, które wpływają na wzmocnienie bądź wygaszenie fluorescencji, które w dalszej części rozprawy autor omawia przy każdej strukturze krystalicznej.

W części zatytułowanej „Badania własne” opisana jest metodyka syntez poszczególnych grup związków wraz z interpretacją widm NMR i analizą strukturalną związków, dla których udało się uzyskać kryształy. Te wyniki zawierają również widma absorpcji, fluorescencji oraz obliczenia wydajności kwantowej. Taki układ omawiania badań własnych powtarza się dla kolejnych grup syntezowanych związków i w moim odczuciu jest to układ nieklarowny wprowadzający trochę chaosu u czytelnika. Trudno jest bowiem śledzić np. zmiany wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych $\pi \dots \pi$ na właściwości fluorescencyjne jeżeli opis tych oddziaływań przedzielony jest innymi rozważaniami np. kolejna grupa opisanych syntez, czy też obliczeniami wydajności kwantowej fluorescencji. Uważam że układ „Badań własnych” zawierający najpierw opis wszystkich syntez, analizę wszystkich widm NMR, analizę strukturalną otrzymanych monokryształów oraz analizę właściwości fluorescencyjnych byłby bardziej czytelny i przyjemniejszy w odbiorze.

Opis części dysertacji „Badania własne” w końcowej części rozdział 2.6.2 zawiera bardzo interesującą, wnikliwą i rozbudowaną analizę strukturalną kompleksów kobaltu, miedzi cynku ze związkiem o symbolu 48b (trudno znaleźć nazwę). Autor dyskutuje różną konfigurację absolutną dla tetraedrycznego kompleksu z dwoma identycznymi ligandami oraz konfigurację absolutną dla chiralności płaszczyznowej.

Uzyskane rezultaty „Badań własnych” zostały zwięźle i jasno przedstawione przez Autora w formie kilku wniosków w części „Podsumowanie”, co zasługuje na wyraźną pochwałę. I tutaj zaskoczenie po zestawieniu dwóch rozdziałów: „Podsumowanie” z rozdziałem „Cel pracy” muszę przyznać, że Autor po wykonaniu ogromnej pracy badawczej niezbyt jasno (odwołując to, co napisałam wcześniej) zdefiniował cele swojej pracy. Te dwa rozdziały powinny być spójne ze sobą.

Podsumowując pragnę podkreślić wysoką wartość naukową przeprowadzonych badań. Doktorant wykazał się umiejętnością zaplanowania eksperymentu z zakresu syntezy organicznej. Opracował i skutecznie przeprowadził syntezy, których wynikiem było otrzymanie 63 związków. Dla nowych połączeń (nieopisanych w literaturze wcześniej-26 związków) wykonał identyfikację i ich charakterystykę używając różnorodnych technik: analizę elementarną, spektroskopię FTIR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{15}N HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC ^1H - ^{13}C HMBC, NOESY, widma UV-Vis i fluorescencyjne. Doktorant wykonał również kilkanaście bądź kilkadziesiąt krystalizacji, z czego 13 zakończyło się sukcesem i otrzymał 13 monokryształów odpowiednich do badań metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Do najważniejszych wniosków można zaliczyć:

- wpływ oddziaływań $\pi\cdots\pi$ i C-H $\cdots\pi$ oraz wiązań wodorowych na właściwości fluorescencyjne opisywanych cząsteczek,
- zależność pomiędzy właściwościami fluorescencyjnymi a zmniejszeniem długości kontaktu $\pi\cdots\pi$ dla enaminowych pochodnych,
- wpływ elektroakceptorowych/elektronodonorowych podstawników w pierścieniu karbocyklicznym układu pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny na zmniejszenie/zwiększenie wydajności kwantowej fluorescencji,
- wygaszanie fluorescencji niezależnie od charakteru podstawnika w pozycji 1 układu pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny,
- obecność metalicznych centrów stereogenicznych i chiralności liganda w kompleksach oraz zależność pomiędzy nimi,
- brak sprzężenia pomiędzy pierścieniem fenylowym w położeniu 1 w cząsteczkach pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny z układem chromoforu, co eliminuje możliwość wpływu podstawników połączonych z tym pierścieniem na widmo absorpcji.

Uważam, że praca została napisana poprawnie, choć zdarzyły się błędy edytorskie i bezpośrednie tłumaczenia z języka angielskiego oraz wyrażenia żargonowe. Nie będę wymieniać wszystkich podam tylko kilka przykładów:

- strona 25 – Rysunek 15 dotyczy struktury związku 19 ? czy 20 ?
- strona 25 – opis struktury: przy N(1) drugiej cząsteczki , powinno być przy atomie N(1) drugiej cząsteczki , w kolejnych liniach /opisach naprzemiennie pojawiają się te błędy bądź jest napisane poprawnie,
- strona 25- Rysunek 15 i wszystkie następne, na których przedstawiona jest struktura molekularna – brak jest opisu z jakim prawdopodobieństwem narysowane są elipsoidy przesunięć atomowych,
- strona 29- żargon „ można tłumaczyć kątem”, chyba chodzi o ustawienie dwóch płaszczyzn pierścieni pod kątem? , lub skręceniem płaszczyzny podstawnika o kąt ?
- strona 30- literówka , „przy atonie”

- wyrażenie „staking” choć istnieje w słowniku krystalograficznym lepiej brzmi „oddziaływania stakingowe”,
- pytanie – co to są staki ? (np. strona 26),
- suplement od strony 151 do strony 157, tabela parametrami geometrycznymi jest tak niefortunnie sformatowana ,że ostatnia wartość odchylenia standardowego „wypada” w kolejnej linii tekstu,
- część suplementu napisana jest inną czcionką,
- analiza rentgenostrukturalna - poprawniej byłoby „rentgenowska analiza krystalograficzna/strukturalna”,
- kierunki krystalograficzne zapisujemy w nawiasach kwadratowych (strona 40-brak, strona50- jest),
- kropki”.” i przecinki”,” w liczbach doktorant stosuje wymiennie, w języku polskim w liczbach stosujemy tylko przecinki,
- na końcu pracy przydałby się spis tabel i rysunków,
- nie wszystkie oznaczenia badanych związków, które pojawiają się w pracy są kompatybilne z symboliką związków w suplemencie,
- na końcu pracy w części eksperymentalnej przydałby się spis odczynników, wraz z podstawowymi informacjami o zagrożeniach.

Korzystając z przywileju recenzenta pozwolę sobie na kilka uwag i poproszę doktoranta o wyjaśnienie:

- czy zjawisko fluorescencji było badane tylko w roztworze czy też w stanie stałym?,
- dlaczego do badań zjawiska fluorescencji wykorzystywany był tylko acetonitryl, czy Doktorant testował inne rozpuszczalniki i jak to wpływało na właściwości fluorescencyjne?,
- Doktorant bardzo szczegółowo opisuje widma NMR dla każdej serii związków, dlaczego analiza NMR była taka istotna? A może wystarczyłoby wspomnieć o tym w celu pracy?,
- opisy oddziaływań stakingowych wspomaganych innymi wiązaniami wodorowymi, nie bardzo mają sens dla czytelnika bez odpowiedniego rysunku; dotyczy to nie tylko struktury 19, ale również następnych;
- strona 30- z wykresu wynika, że największe zmiany w absorbancji obserwowane są dla związku 18 i 19, które charakteryzują się tym , że mają podstawnik bezpośrednio przy pierścieniu fenylowym z układu heterocyklicznego, jakie to podstawniki, czy mają odmienny charakter? dlaczego na tym etapie nie ograniczył się doktorant do zmiany podstawników tylko w układzie heterocyklicznym? co było przesłanką do pozostania przy takiej cząsteczce ?
- strona 39- związek 40 krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie C2/c wraz z cząsteczką DMSO oraz najprawdopodobniej wody i siarczku dimetylowego? Co to znaczy najprawdopodobniej ? czy dało się te cząsteczki udokładnić choćby modelem izotropowym ?

tel.:42 635 57 31, fax,;

ul.Pomorska 163/165 3, 90-236 Łódź

e-mail: magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl

➔ www.uni.lodz.pl

- strona 50 – dimery związku 46; na ile istotna jest informacja, że odległość między fragmentami fluoroforowymi wynosi 3,190 Å dla pomiaru wykonanego w niskiej temperaturze i 3,248 Å dla pomiaru wykonanego w temperaturze pokojowej,
- strona 50- opis struktury 48a – proszę o wyjaśnienie pojęcia struktura typu β
- strona 61- rysunek 49 , grupa nitrowa przedstawiona jest na rysunku w postaci kul, jak była udokładniana ?, jeśli tylko izotropowo to z jakiego powodu ?
- ostatnia uwaga, a właściwie komentarz dotyczy struktur kompleksów związków 51, 52, 53 – to bardzo ciekawa część pracy, która porusza bardzo ciekawe zagadnienia z chiralności osiowej i płaszczyznowej, z punktu widzenia krystalochemii, krystalografii. Proszę o bardzo czytelne przedstawienie tego zagadnienia w prezentacji na rozprawie doktorskiej; i jeszcze jedna prośba do Doktoranta proszę sprawdzić nomenklaturę IUPAC opisującą chiralność płaszczyznową.

Podsumowanie recenzji- wniosek końcowy

Przedstawioną do oceny pracę mgr Piotra Goszczyckiego oceniam jako bardzo dobrą. Mgr Piotr Goszczycki jest w współautorem sześciu publikacji, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych o stosunkowo wysokich współczynnikach wpływu: *Powder Diffraction*, *Journal Molecular Structure*, *IUCrJ*, *Dyes and Pigments*, *Polyhedron*, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, dodatkowo jedna praca jest w przygotowaniu. Pan Piotr prezentował wyniki swoich badań na konferencjach.

Recenzowana rozprawa doktorska pt. „**Optymalizacja właściwości spektralnych pochodnych pirolo[2,3-b]pirazyny poprzez modyfikacje strukturalne**” spełnia całkowicie warunki stawiane określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003r. nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Piotra Goszczyckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku

dr hab. Magdalena Małecka, prof. UŁ

