



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
www: <http://mjplab.org/>



1

Kraków, 01/03/2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr. inż. Marcina Małeckiego zatytułowanej
„Układy alkynylowe i poliynowe w projektowaniu – synteza i właściwości”**

Recenzja sporządzona w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego prof. dr. hab. Marcina Stępnia z dnia 21 grudnia 2022 roku w związku z prowadzeniem przewodu doktorskiego mgr. Marcina Małeckiego, którego, decyzją Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne UWr zostałem recenzentem. Jako dokumentacja niezbędna do przygotowania recenzji dostarczona została kopia rozprawy doktorskiej przygotowanej w formie monografii.

Wykorzystanie pochodnych węglowych w pracach badawczych to szeroki wachlarz aktywności poświęconych pogłębieniu wiedzy w zakresie podstawowym, ale również koncentrujących się na poszukiwaniu wykorzystania ściśle zaplanowanych pochodnych i ich zastosowaniu w życiu codziennym. To bogate spektrum możliwości zawarte w niepozornym atomie węgla bazuje na wykorzystaniu jego alotropowych odmian różniących się stopniem nienasylenia tworzonych wiązań, a tym samym również generujących odmienne szkielety od przestrzennych (3D), poprzez dwuwymiarowe, po liniowe. W ostatnich latach wyraźnie widoczne jest szczególne zainteresowanie pochodnymi zawierającymi trygonalny atomu węgla, który ze względu na swoją hybrydyzację tworzy silnie π -skoniugowane struktury typu acenowegolub (nano)grafenowego. Ta konstrukcja otwiera niezliczoną mnogość ścieżek, którymi można podążać, rozwijając aspekty syntetyczne pozwalające na kontrolowane otrzymywanie ściśle zaplanowanych szkieletów o dostrajalnym do potrzeb zestawie właściwości bazujących na oddziaływaniu elektronów π ze światłem widzialnym, tworząc również możliwość wykorzystania tych związków np. w optoelektronice. Podobny charakter mają pochodne z wbudowanymi wiązaniami potrójnymi (*acetylenowymi*) choć należy podkreślić, że liniowa konstrukcja węglowodorów tego typu prowadzi do zupełnie innej reaktywności, a co za tym idzie również odmiennego warsztatu syntetycznego. Liniowa konstrukcja pochodnych zawierających wiązania nienasycone np. w poliacylenie stworzyła grupę organicznych przewodników, nad którymi prace uhonorowane zostały Nagrodą Nobla dla Shirakawy, MacDiarmida i Heegera w roku 2000. Z tego też powodu nie dziwi zainteresowanie mgr. Marcina Małeckiego wykorzystaniem pochodnych





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
www: <http://mjplab.org/>



nienasyconych, a w szczególności motywu acetylenowego w swojej pracy badawczej, która w mojej ocenie wychodzi naprzeciw potrzebie zrozumienia zachowania podjednostek acetylenowych wbudowywanych w struktury makrocykliczne, co jest niezwykle istotne we współczesnej aktywności badawczej, od której z coraz większym naciskiem wymagane są działania aplikacyjne. Nie zaskakuje również wybór otoczenia do realizacji zamierzeń badawczych, gdyż grupa prof. Sławomira Szaferta specjalizuje się i z sukcesem prowadzi badania nad wykorzystaniem motywów z wiązaniem potrójnym zarówno w odniesieniu do aspektów *stricto* syntetycznych, jak i badań nad właściwościami elektronowymi, będącymi pochodną wpisanego w szkielet nienasyceń i obecności wiązań wielokrotnych, a dr Nurbey Gulia, występujący jako promotor pomocniczy, to doświadczony syntetycznie i analitycznie badacz.

Sama rozprawa doktorska ma formę monografii, którą otwiera strona tytułowa, spis treści i wykaz używanych skrótów. Główna część pracy przedstawiona została w sposób odbiegający od rodzimych standardów. Podzielono ją na dwie odrębne części (odpowiednio Rozdział 1 i 2), z których każda zbudowana jest ze wstępu, zdefiniowania celów i opisu wyników wraz z omówieniem przeprowadzanych eksperymentów i charakterystyką otrzymanych pochodnych. Rozumiem podporządkowanie formalnej części pracy bardziej anglosaskiej formie dysertacji ze względu na zasadnicze różnice prowadzonych eksperymentów w każdej z nich, jednak w obu częściach bazuje ona na wspólnym motywie wiązania potrójnego (*acetylenowego*) wykorzystanego w konstrukcji i materiałowo rozprawa jest spójna, choć przyznać muszę, że sama lektura nastęczyła nieco trudności, ale o tym pozwolę sobie wspomnieć nieco później. Po części 2 Autor umieszcza streszczenia rozprawy (str. 152 i 153), a na zakończenie przedstawia swoje osiągnięcia naukowe (str. 154), w tym trzy publikacje naukowe opublikowane w dobrych czasopiśmie specjalistycznych, a poświęconych syntezie i chemii organicznej (*Synthesis-Stuttgart* i *Journal of Organic Chemistry*) oraz ogólnochemicznym *Chemistry – A European Journal*. Doktorant był także Kierownikiem dwóch projektów badawczych: grantu Preludium finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz dotacji celowej MNiSW. Za swoje prace otrzymał też wyróżnienie przyznane przez Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego, a także był beneficjentem programu stypendialnego im. Sossabowskiego (Wydział Chemii, UWr). Ten zestaw osiągnięć uznać należy za właściwy na obecnym etapie kariery zawodowej mgr. Małeckiego, choć muszę przyznać, że z pewnym zaskoczeniem zauważyłem, że z zestawu publikacji Doktoranta tylko jedna z nich jest bezpośrednio związana z przedstawianą rozprawą doktorską. Oczywiście nie ma w tym nic zdrożnego, wszak aktywność w naukach przyrodniczych w całości zależy od skuteczności przeprowadzanych eksperymentów i to ich efekt jest przesłanką do szkicowania kolejnych publikacji. Patrząc na złożoność eksperymentów syntetycznych, które zaplanował mgr Małecki, należy wnosić, że osiągnięcie oczekiwanego wyniku zajmuje dużo czasu i dalsze publikacje są w trakcie finalizacji. Całość rozprawy dopełnia spis literatury (190 pozycji), który pojawia się na





stronie 155. Tutaj muszę przyznać, że odczuwam pewien dyskomfort czytelniczy ze względu na taką konstrukcję pracy. Jeżeli Autor w sposób bardzo wyraźny dzieli rozprawę na dwie części to wygodniejszym byłoby podzielenie również literatury pomiędzy poszczególne składowe. Taki zabieg pozwoliłbym czytelnikowi na swobodniejszy dostęp do cytowań.

Tak jak wspominałem wcześniej, praca składa się z dwóch wyraźnie wydzielonych części. Pierwsza z nich koncentruje się na opracowaniu ścieżki syntetycznej prowadzącej do uzyskania makrocykli bazujących na acetylenie i *meta*-fenylenie i definiuje cele badawcze jako **'Syntezę i charakterystykę związków makrocyklicznych oraz określenie naprężeń w otrzymanych układach technikami DFT'**. Podążając za realizacją tej części swoich prac mgr Małecki otrzymał odpowiednio podstawione pochodne bazujące na para-*t*-butylo-, para-*iso*-propylo- lub para-chlorofenolu, który po przyłączeniu odpowiednio zabezpieczonych acetylenów stanowił monomer do przeprowadzenia reakcji makrocyklizacji. Obecność grupy hydroksylowej była kluczowa ze względu na dodatkowy cel badawczy, który Autor definiuje jako **'określenie zależności podstawnika na wielkość wnęki i kształt związków makrocyklicznych'**, gdyż to właśnie podstawienie wodoru grupy hydroksylowej przez podstawniki benzytowe, acetylowe lub piwaloilowe wprowadzało odpowiednią zawadę steryczną potencjalnie mającą wpływ na jakość powstających produktów. Zgodnie ze wstępem literaturowym Autor wybrał jedno podejście syntetyczne (sprzęganie w warunkach Eglingtona), które w wyniku homosprzęgania dwóch terminalnych acetylenów prowadziło do pochodnych makrocyklicznych. Autor zaobserwował, że w przypadku dwóch pochodnych (benzyłowej i acetylowej) nie było możliwości wydzielenia oczekiwanych produktów ze względu na fakt labilności obu pochodnych w stosowanych warunkach. Powstaje pytanie, co było efektem tych prób? Na stronie 52 można znaleźć informację, że *'W przypadku estru benzoilowego obserwowano powstawanie kwasu benzoowego, co świadczy o hydrolizie tych pochodnych w warunkach oczyszczania.'* Skąd płynie ten wniosek? Czy są jakieś dowody na makrocyklizację i dekompozycję otrzymanych pochodnych w trakcie oczyszczania poza powstawaniem kwasu benzoowego, który może również powstawać w trakcie samej reakcji makrocyklizacji? Niezwykle interesujące jest to, co się dzieje z wykorzystywanymi monomerami w przypadkach, gdzie nie powstawały oczekiwane makrocykle. Czy dało się je obserwować, czy ulegały rozkładowi? Bardzo proszę o komentarz w tej kwestii. Czy Doktorant rozważał wykorzystanie innego podejścia syntetycznego do tworzenia wiązania C-C pomiędzy terminalnymi acetylenami? Co było przyczyną ograniczenia podjętych prób jedynie do wspomnianych warunków Eglingtona?

Sukcesem zakończyły się reakcje przeprowadzone dla pochodnych z podstawnikami piwalowymi na tlenie, a uzyskane struktury makrocykliczne zostały przez Doktoranta oczyszczone i scharakteryzowane zarówno spektroskopowo, jak i rentgenograficznie. Wszystkie pochodne w

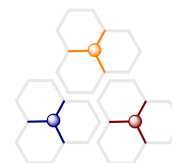




tej części zostały scharakteryzowane spektroskopowo w sposób odpowiedni, choć nie obyło się bez kilku braków jak np. brak informacji na temat pomiarów MS (str. 70 5tBuOPv oraz dla pochodnych opisanych na stronach 72-75). Zaskakujące jest również ujemne przesunięcie chemiczne przedstawione na stronie 74, które nie jest aż tak oczywistą obserwacją dla pochodnych organicznych. Poproszę o informację, z czego to przesunięcie może wynikać. Analiza rentgenostrukturalna dla otrzymanych makrocykli 4-, i 5- członowych pokazała specyficzne odkształcenie prowadzące do wygięcia motywu pokazując niezwykle intrygujące zachowanie w cieple stałym. Dane strukturalne stanowiły punkt wyjścia do przeprowadzenia analizy teoretycznej poszerzonej także na pochodną 6-cio członową, na bazie której Doktorant określił energię uwięzioną w poszczególnych homologicznych makrocyklach, ostatecznie korelując obecne naprężenie z wielkością układu stwierdzając, które zmniejsza się przy stopniowym powiększaniu struktury cyklicznej.

Druga część rozpoczynająca się na stronie 94 to z kolei odmienny zestaw aspektów bazujących na obecności wiązania potrójnego łączonego z motywem porfiryńowym i wykorzystanie otrzymanych pochodnych w tworzeniu ko-kryształów z występującymi wiązaniami halogenowymi. Doktorant definiuje swoje cele badawcze w tej części planując **syntezę oraz charakterystykę prekursorów, przeprowadzenie reakcji syntezy makrocykli pochodnych porfiryń**, a także *próby krystalizacji układów 1,3,5-tri(jodoetynylo)benzen : pochodne 1,3,5-triazyny*, oraz **wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych dla otrzymanych układów**. W tym ostatnim zabrakło precyzji, w jakim celu prowadzona ma być analiza teoretyczna, gdyż samo wykonanie obliczeń nie do końca może być traktowane jako cel badawczy. W tej części również pojawia się wprowadzenie do tematyki omawiające szereg zagadnień związanych ze specyfiką wiązań halogenowych i możliwości ich stabilizacji. To wartościowy fragment pracy, który w sposób wystarczający wprowadza czytelnika w planowane prace. W tej części swoich badań Autor skoncentrował się na badaniach w głównej mierze znanych pochodnych, tj. odpowiednio skonstruowanej 1,3,5-triazynie, i ich ko-krystalizacji z potencjalnym tworzeniem wiązań halogenowych pomiędzy azotem a jodem. Również w tej części Autor podpira swoje wnioski zarówno analizą spektroskopową, jak i pomiarami rentgenostrukturalnymi. Same badania rentgenostrukturalne były podstawą do opisu możliwości tworzenia układów z występującymi wiązaniami halogenowymi. W tej materii Doktorant przetestował możliwość tworzenia ko-kryształów dla wspomnianych triazyn i pochodnej benzenowej o trójkratnej symetrii (Rysunek 42, str. 120, niestety w pracy brak jest numeracji poszczególnych struktur, co czyni nawigację nieco uciążliwą) stwierdzając, że otrzymywane kryształy nie wykazywały charakteru mieszanego, a analizowane formy były odpowiednimi pochodnymi homogenicznymi (Tabela 4 (str. 121) lub 5 str. 122). Te wnioski zostały wyciągnięte przez Autora na podstawie 'szybkiego' pomiaru stałych





sieciowych uzyskiwanych kryształów i porównaniu ich z danymi dostępnymi w literaturze. To dość typowe podejście, jednak zastanawia mnie, co było przesłanką do podjęcia dalszej analizy, która doprowadziła do uzyskania dwóch odmian polimorficznych? Czy to faktycznie bazowało na zaobserwowanych stałych sieciowych, czy też inne obserwacje skłoniły Autora do dokładniejszego spojrzenia na konkretnie te kryształy? Same ko-kryształizacje są opisane w pracy w sposób zdawkowy i trudno jest się doszukać systematyczności, która w przypadku tego typu pracy jest niezwykle kluczowa. Bardzo proszę doktoranta o przedstawienie tego aspektu swojej pracy w sposób przekonujący w trakcie obrony.

Badania w tej części zostały poszerzone o zaplanowaną syntezę pochodnych porfiryńowych i w swojej pracy Pan mgr Małeckie otrzymał też dwie pochodne makrocykliczne, a dokładniej dwie porfiryny ([18]tetrafiryny(1.1.1.1)), podstawione w pozycjach mezo, a nie 'meso' jak pisze Autor w swojej pracy (str. 112, 114 czy 130). To może błądostka, jednak w literaturze polskojęzycznej używamy wersji dźwięcznej w zapisie, gdzie anglojęzyczna literatura preferuje formę bezdźwięczną. Sama synteza prowadzona była z wykorzystaniem klasycznego już w chemii porfiryńoidów podejścia [2+2] pomiędzy predefiniowanymi dipirolometanami. Takie podejście pozwala zwiększyć stopień kontroli nad jakością powstających produktów, ale także potencjalnie zwiększa wydajność końcową. W przypadku reakcji prowadzonych przez mgr. Małeckiego zauważyć można wyraźną różnicę w wydajnościach dla TPBr i TPI co nieco zaskakuje biorąc pod uwagę wyraźne podobieństwo użytych reagentów. Co może być przyczyną tej wyraźnej różnicy? Autor przedstawia dla obu makrocykli analizę spektroskopową spójną z oczekiwaniami i poszerza ją o analizę rentgenostrukturalną. W samych strukturach, a dokładniej w upakowaniu w sieci zauważył Autor występowanie oddziaływań pomiędzy azotami grup nitrylowych i halogenów, co pozwala na powstawanie kanałów w kryształach. To obserwacja, która otwiera dalsze możliwości eksploracji zaproponowanych motywów strukturalnych. Muszę jednak upewnić się co do samych struktur krystalicznych dla obu pochodnych porfiryń, które Doktorant pokazuje na stronie 134, a których opis rozpoczyna się stroną wcześniej. Mój niepokój wzbudziła informacja, że struktura **TPBr** krystalizuje w grupie przestrzennej P1, natomiast **TPI** w P-1. Co ciekawe na stronie 148 w tabeli podsumowującej parametry uzyskane w wyniku pomiarów rentgenograficznych Autor stwierdza, że **TPBr** krystalizuje w P-1, a **TPI** w P1 (czyli odwrotnie niż na stronie 133). To spore zamieszanie informacyjne, które nie do końca koreluje z opisem w części głównej, a do tego też nie do końca jest spójne z prezentacją graficzną ze strony 134. O ile do krystalizacji w centrosymetrycznej grupie przestrzennej P-1 ($Z = 1$, połowa cząsteczki w części asymetrycznej) nie mam żadnych wątpliwości i uwag, to pojawienie się połowy molekuly w grafice na stronie 134 nie jest w żaden sposób spójne z grupą P1. Ze wspomnianej grafiki (Rysunek 50, str. 134) wynika, że (przyjmując konsekwencję Autora w sposobie prezentacji, która obejmuje jedynie część asymetryczną) związek **TPI** (przypisana grupa przestrzenna P-1, opis na stronie 133) ma $Z = 2$, a





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
www: <http://mjplab.org/>



nie 1, jak podano w tabeli na str. 148. Jednak spoglądając na parametry komórek elementarnych obu struktur zebrane w tej samej tabeli ze str. 148 można dostrzec, że objętość całkowita komórki jest w obu przypadkach niemal identyczna i wynosi ok. 1150 \AA^3 , co jest dość typową objętością dla tetraaryloporfiry z $Z = 1$. Nie do końca rozumiem z czego wynika to zamieszanie, ale proszę Doktoranta o wyjaśnienie tych wątpliwości i doprecyzowanie w trakcie obrony, jakie są grupy przestrzenne obserwowane dla obu struktur.

W samej rozprawie zabrakło mi kilku słów podziękowań – oczywiście nie jest to wymóg formalny, jednak zwyczajowo element taki pojawia się w pracy choćby ze względu na fakt współprac kluczowych w trakcie realizacji celów badawczych. Istotniejszym w mojej ocenie mankamentem rozprawy jest brak w pracy sformułowania i wyartykułowania wniosków, które płyną z przeprowadzonych eksperymentów. W mojej ocenie, ale również obiektywnie patrząc, umiejętność wyciągania wniosków i ocena uzyskanych wyników jest kluczowa chociażby w kontekście dalszych planów badawczych. To dość istotny element rozwoju naukowego, którego w mojej ocenie zabrakło. Wierzę, że Doktorant uzupełni ten brak w trakcie obrony.

Rozprawa napisana jest poprawnym, choć niewysublimowanym językiem naukowym, pozwalającym jednak na śledzenie zawartych w niej myśli badawczych. Po lekturze trudno oprzeć się wrażeniu, że całość rozprawy była przygotowywana w pośpiechu i bez należytej dbałości o szczegóły. Pomijam cały szereg literówek, których nie będę tutaj wymieniał, gdyż nie wpływa to na możliwość analizy zawartych w pracy informacji, czy też nieścisłości w sformułowaniach (np. 'synteza ko-kryształów' (str. 101) lub czy też brak konsekwencji w prezentowaniu danych krystalograficznych (w rozdziale 1 nie stosuje Autor odchyłeń standardowych, a w Rozdziale drugim już tak), ale nie mogę pozostawić bez komentarza pewnych aspektów prezentacji graficznej. Niestety Autor nie wykazał się czujnością dostateczną do uniknięcia niespójności w jej prezentacji, pozwalając na pojawianie się podpisów pod rysunkami na kolejnej stronie (str. 55-56) czy też podpisami zaczynającymi się na jednej a kończącymi na kolejnej (str. 123-124), a również tabel ułożonych na dwóch stronach (str. 110-111). To być może drobnostki, jednak budują obraz, w którym Doktorant nie jest szczególnie zainteresowany jakością przedstawienia wyników swojej ciężkiej pracy, której poświęcił energię i czas, a czego być może zabrakło już na ten ostatni etap. A muszę przyznać, że szkoda, bo zestaw obserwacji zaprezentowanych przez Pana mgr. Małeckiego jest poznawczo niezwykle intrygujący i pokazuje potencjał pochodnych węglowych bazujących na hybrydyzacji *sp*, z których za najistotniejsze uznać należy możliwość tworzenia pochodnych makrocyclicznych bazujących na motywie *meta*-fenylenu i określenie wielkości naprężenia w tych pochodnych. To bardzo interesujące wyniki, które mogą stanowić podstawę do dalszych prac np. nad tworzeniem kryształów z odpowiednio dedykowanymi kanałami.





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
www: <http://mjplab.org/>



7

Przedstawione powyżej uwagi i komentarze nie obniżają mojej pozytywnej oceny przedstawionej rozprawy, a podyktowane są jedynie ciekawością naukową, ale także chęcią doprecyzowania informacji, które zawarte zostały w rozprawie doktorskiej mgr. Marcina Małeckiego.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marcina Szymona Małeckiego spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl obowiązującej Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr. inż. Marcina Małeckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 01/03/2023

Miłosz Pawlicki

