

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
POLSKA AKADEMIA NAUK
Zakład Chemii Heteroorganicznej
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112

Tel.: (+48-42) 680-32-34
Fax: (+48-42) 684-71-26
E-mail: jozef.drabowicz@cbmm.lodz.pl

Prof. dr hab. Józef Drabowicz

UNIwersYTET JANA DŁUGOSZA w CZĘSTOCHOWIE

Instytut Chemii
Al. Armii Krajowej 13/15,
42-200 Częstochowa

Łódź 10.08.2024

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr. Mahshid Teymouri

pt. "Functionalization and π -extension of the planar Blatter radicals"
„

Promotor: Prof. dr hab. inż. Piotr Kaszyński

Prezentowana „Ocena” powstała w związku z uchwałą Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do Spraw Stopni w Dyscyplinie Nauki Chemiczne z dnia 22 maja 2024 r. powierzającą mi jej wykonanie. Uchwała została mi przekazana w piśmie Pani prof. dr hab. Sławomiry Skrzypek, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego datowanym na ten sam dzień.

Oceniana rozprawa doktorska Pani mgr. *Mahshid Teymouri* została zrealizowana, zgodnie z informacjami otrzymanymi od promotora rozprawy, w latach 2019-2023 w Jego zespole naukowym w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Tematyka doktoratu wiąże się ściśle z prowadzonymi od wielu lat, i z wielkimi sukcesami, w zespołach naukowych Promotora rozprawy, badaniami nad projektowaniem, syntezą i określaniem spektroskopowych i fizykochemicznych właściwości nowych materiałów do elektroniki molekularnej

Rozpoczynając merytoryczną część mojej oceny chcę podkreślić, że opisane w niej badania nad otrzymaniem nowej grupy modelowych „płaskich” rodników Blattera można zaliczyć do badań metodologicznych z zakresu syntezy organicznej ukierunkowanych na poszukiwanie nowych procedur syntetycznych umożliwiających syntezy znanych jak i nowych struktur organicznych o

mniej lub bardziej rozbudowanej architekturze molekularnej i charakteryzujących się oczekiwanymi, z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania, właściwościami fizykochemicznymi.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim. Stanowi ją liczący 153 stron wydruk komputerowy, z typowym dla prac doktorskich z chemii organicznej podziałem na część literaturową (zatytułowaną jako „Introduction” oraz rozdział opisujący badania własne (zatytułowany „Discussion of the results of own research” i „Część eksperymentalną” (Experimental part”). Te trzy merytoryczne części, podzielone formalnie na kilkadziesiąt podrozdziałów, zostały poprzedzone trzystronicowym „Spisem treści” (Table of Contents) i jednostronicowym „Abstraktem”(Abstract) oraz rozdzielone trzystronicowym tekstem prezentującym cele i zakres programu badawczego (Objectives and scope of work) oraz dwustronicowym „Podsumowaniem i konkluzjami” (Summary and conclusions).

Mający 39 stron druku i zawierający 30 Schematów (Figure 1-30) tekst „Introduction” podzielony został formalnie na 6 fragmentów (oznaczonych kolejno numerami od 1.1 do 1.6.). W pierwszym z nich Doktorantka w telegraficznym stylu (w jednostronicowym tekście) scharakteryzowała „Nanografeny” jako grupę policyklicznych związków aromatycznych zawierających w swoich strukturach przynajmniej 20 atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 oraz wymieniła możliwe ich zastosowania. W dwóch kolejnych fragmentach, oznaczonych numerami 1.1.1 i 1.1.2, w podobny sposób scharakteryzowała na niespełna 3 stronach tekstu grupę policyklicznych węglowodorów aromatycznych [Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)] oraz grupę policyklicznych heteroaromatycznych cząsteczek [Polycyclic heteroaromatic molecules (PHAs)]. We fragmencie „Introduction” zatytułowany „Stability of radicals” omówione zostały zależności pomiędzy stabilnością rodników i ich strukturą (wpływ zawady sterycznej oraz delokalizacja gęstości spinowej poprzez rozbudowę układu sprzężonych elektronów π , wprowadzenie podstawników polarnych i wprowadzenie heteroatomu). We fragmencie oznaczony numerem 1.4 omówione zostały struktura, metody syntezy, właściwości i zastosowania macierzystego rodnika Blattera (1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yl) i jego analogów możliwych do otrzymania w wyniku modyfikacji w jednym lub więcej z 3 pierścieni benzenu obecnych w jego strukturze. W analogiczny sposób Doktorantka omówiła we fragmencie oznaczonym numerem 1.5 „płaskie” analogi rodnika Blattera. Warto zauważyć, że w końcowych zdaniach wspomnianych powyżej fragmentów tekstu „Introduction” Doktorantka określiła cząstkowe cele zrealizowanej rozprawy doktorskiej (odpowiednio na stronach 7, 9, 10, 12,

20, 23 i 31). Finalny fragment tekstu „Introduction” poświęciła natomiast Doktorantka prezentacji literaturowych procedur syntezy wybranych tioli aromatycznych.

Zapoznanie się z tak przygotowanym „Przeglądem literaturowym”, opartym na 111 pozycjach literaturowych (głównie publikacjach oryginalnych i przeglądowych) opublikowanych bardzo często po roku 2010 pozwala na stwierdzenie, że Doktorantka jest dobrze zapoznana z literaturę przedmiotu i na bieżąco ją śledzi.

Cele i zakres programu badawczego Doktorantka przedstawiła w drugim, trzystronicowym fragmencie tekstu rozprawy doktorskiej zatytułowanym „Objectives and scope of work” . Ten fragment rozprawy doktorskiej zawierający 3 rysunki (Figure 2.1- Figure 2.3) jest merytorycznie poszerzoną wersją tekstów z „Introduction” w których Doktorantka zdefiniowała częściowe cele zrealizowanej rozprawy doktorskiej (końcowe zdania ze stron 7, 9, 10, 12, 20, 23 i 31)

Badania własne Autorki zostały opisane na kolejnych 58 stronach. Tekst ten został podzielony formalnie na 2 podrozdziały oznaczone numerami 3.1 i 3.2 i zatytułowane odpowiednio „Ring expansion of the planar Blatter radical” oraz „Functionalization of-S-*peri*-annulated benzo[e][1,2,4]triazinyl radicals” . Każdy z nich został podzielony na liczne, krótsze lub dłuższe fragmenty w których przedyskutowane zostały metody syntezy koniecznych substratów i finalnych modelowych produktów, wybrane widma UV-Vis, rezultaty pomiarów elektrochemicznych otrzymanych pośrednich układów triazynowych i finalnych rodników i ich widma EPR.

W pierwszych dwóch fragmentach podrozdziału 3.1 zatytułowanych odpowiednio „Post-radical-generation ring-extended planar Blatter radicals” i „Synthesis of ring-fused [1,2,4]triazines” Doktorantka na czterech rysunkach (Figure 3.1-Figure 3.4) przedstawiła rozważane schematy syntezy poliaromatycznych(heteroaromatycznych) [1,2,4]triazyn jako prekursorów odpowiednich rodników Blattera i „płaskich” rodników Blattera. W kolejnych podrozdziałach (każdy oznaczony kolejnym numerem i zaopatrzony w odpowiedni Schemat) Doktorantka opisała bardzo zwięźle wieloetapowe syntezy modelowych [1,2,4]triazyn oznaczonych numerami 3.4, 3.10, 3.11, 3.13, 3.15 i 3.17 oraz koniecznych związków pośrednich. Charakterystyka ich widm UV-Vis została przedstawiona w kolejnym fragmencie w formie półstronicowego tekstu, Tabeli pokazującej położenia maksimum absorpcji dla przejść o najniższej energii oraz serii 6 rysunków (Figure 3.5-3.10) na których umieszczone zostały widma UV-Vis zmierzone w chlorku metylenu w 4 różnych stężeniach, wykres wykorzystany do określenia współczynnika ekstynkcji przy wybranej długości promieniowania oraz pełne widmo w układzie log e-długość fali elektromagnetycznej.

W kolejnym dwustronicowym fragmencie Doktorantka opisała i przedstawiła w Tabeli 3.2 procedurę syntezy serii poliaromatycznych(heteroaromatycznych) analogów rodników Blattera w dwuetapowej reakcji wspomnianych powyżej modelowych [1,2,4]triazyn z fenylolitem i tlenem atmosferycznym. Tabela zawiera również komentarz dotyczący stabilności i barwy rodników oznaczonych numerami 3.18-3.21. Charakterystyka ich widm UV-Vis została przedstawiona w kolejnym fragmencie w formule analogicznej do przedstawionej powyżej dla serii wyjściowych [1,2,4]triazyn. Natomiast wyniki pomiarów elektrochemicznych otrzymanych rodników zostały omówione w oparciu o dane zestawione w Tabeli 3.4 oraz zilustrowane rysunkami ich woltamogramów cyklicznych (Figure 3.16-3.19). Analizy eksperymentalnych i symulowanych widm EPR wyizolowanych rodników zostały przedstawione w kolejnym fragmencie rozdziału w formie Tabeli 3.5, w której zestawiono nadsubtelne stałe sprzężenia, oraz serii rysunków widm eksperymentalnych zmierzonych w benzenie w temperaturze około 20 °C i widm symulowanych (Figure 3.20- Figure 3.23).

Na kolejnych 8 stronach rozdziału Doktorantka opisała próby syntezy trzech poliaromatycznych analogów rodników Blattera w reakcji fotocyklizacji odpowiednio zaprojektowanych triazyn oznaczonych numerami 3.35-3.37. Ich izolacja wymagała przeprowadzenia wieloetapowych syntez przedstawionych szczegółowo na Schematach 3.6- 3.8 , Figure 3.25 i Tabeli 3.6. Próby fotocyklizacji triazyn 3.35-3.37 doprowadziły do generacji, ulegających powolnemu rozkładowi w trakcie fotoreakcji, rodników oznaczonych numerami 3.38 i 3.39. Podjęte próby ich izolacji w formie chemicznie czystej poprzez bezpośrednią krystalizację mieszaniny reakcyjnej nie dały pozytywnych wyników. Względna trwałość rodnika 3.38 (którego budowę potwierdził pomiar masy cząsteczkowej techniką HRMS) pozwoliła na pomiar jego widma EPR. Widma: eksperymentalne zmierzone w benzenie w temperaturze około 20°C i widmo symulowane są zestawione na rysunku na str. 87 (Figure 3.36). Natomiast nadsubtelne stałe sprzężenia dla tego rodnika i rodników: Blattera i „naftalenowego” analogu 3.18 zostały zestawione w Tabeli 3.7.

Drugi fragment opisu zrealizowanych badań własnych oznaczony numerem 3.2 i zatytułowany „Functionalization of *S*-peri-annulated benzo[*e*][1,2,4]triazinyl radicals” rozpoczyna liczący niespełna półtorej strony tekst którego częścią jest Schemat 10. Doktorantka przedstawiła w nim sekwencje reakcji które zamierzała wykorzystać do konwersji 8-fluoro-3-fenylbenzo[*e*][1,2,4]triazyny 3.40 w pięć analogów poliheteroaromatycznych analogów rodników Blattera pochodnych układu fenotiazyny i funkcjonalizowanych w pozycji 9 grupami

karbometoksylową i cyjanową a w pozycji 10 grupami cyjanową, trifluorometylową i nitrową. (3.51-3.55) w oparciu o reakcję wolnorodnikowej cyklizacji siarczków *orto*-iodofenylobenzo[e]1,2,4]triazynylowych 3.46-3.50. W kolejnych podrozdziałach Doktorantka opisała bardzo zwięźle wieloetapowe syntezy modelowych *orto*-iodotiofenoli i procedurę konwersji acyklicznych merkaptotriazyn w odpowiednie rodniki 3.51-3.55. Charakterystyka ich widm UV-Vis została przedstawiona w kolejnym fragmencie w formie półstronicowego tekstu, Tabeli pokazującej położenia maksimum absorpcji dla przejść o najniższej energii oraz serii 5 rysunków (Figure 3.27-3.31) na których umieszczone zostały widma UV-Vis zmierzone w chlorku metylenu w 4 różnych stężeniach, wykres wykorzystany do określenia współczynnika ekstynkcji przy wybranej długości promieniowania oraz pełne widmo w układzie log e-długość fali elektromagnetycznej. Natomiast wyniki pomiarów elektrochemicznych otrzymanych rodników zostały omówione w oparciu o dane zestawione w Tabeli 3.9 oraz zilustrowane rysunkami ich woltamogramów cyklicznych (Figure 3.32-3.36). Analizy eksperymentalnych i symulowanych widm EPR wyizolowanych rodników zostały przedstawione w kolejnym fragmencie rozdziału w formie Tabeli 3.10, w której zestawiono nadsztelne stałe sprzężenia, oraz serii rysunków widm eksperymentalnych zmierzonych w benzenie w temperaturze około 20 °C i widm symulowanych (Figure 3.37- Figure 3.41).

Wyniki zrealizowanych badań zostały przedstawione przez Doktorantkę w kończącym „Badania własne” podrozdziale 3.3 zatytułowanym „Summary and Conclusion”. Nie ma więc potrzeby ich ponownego cytowania w recenzji. Warty podkreślenia jest fakt ich zgodności z założeniami projektu.

Lista 38 odnośników literaturowych stanowi finalny fragment opisu zrealizowanych badań.

Część doświadczalna rozprawy to liczący 36 stron zestaw procedur syntetycznych wykorzystanych do otrzymania opisanych już w literaturze chemicznej i syntetyzowanych po raz pierwszy przez Doktorantkę substratów i ich prekursorów oraz oczekiwanych produktów wraz, w większości eksperymentów, pełną charakterystyką spektralno-analityczną znanych już wcześniej jak i otrzymanych po raz pierwszy heterocyklicznych substratów i finalnych produktów badanych przemian.

Chociaż nie jestem w stanie profesjonalnie ocenić jakości językowej tekstu chcę stwierdzić, że jego forma edytorsko-redakcyjna nie budzi moich zastrzeżeń i, że cały tekst czyta się płynnie i z zainteresowaniem. Nieliczne uwagi jakie nasunęły mi się w trakcie jego lektury dotyczą nieadekwatności tytułów niektórych rysunków (np. Figure 1.30 str. 39) i Tabel (np. Table 3.5 str 73) oraz niezgodności wartości podanych w tabelach i w tekście (np. Tabela 3.5 i dane podane w tekście

na str. 74; podobnie dane dla związku 3.38 podane w Tabeli 3.7 i na str.87). Merytoryczne uwagi odnoszą się do braku opisu widm NMR w niektórych eksperymentach [związki: 3.34(str.144- brak widm ^1H i ^{13}C); związek 3.45 (str.144 brak widm ^1H i ^{13}C); związek 3.2 (str.115, brak widma ^{19}F , a w opisie widma ^{13}C podano 14 przesunięć] oraz braku oznaczeń temperatur topnienia dla niektórych związków. Te uwagi nie obniżają wartości warstwy merytorycznej pracy, więc nie wymagają szerszego komentarza. Wymieniłem je jedynie z obowiązku, ale i przywileju recenzenta. Nie mogą więc wpłynąć na pozytywną ocenę rozprawy opisującej bardzo kompetentnie realizację interesującego, programu badawczego związanego z syntezą i badaniami spektroskopowymi nowej serii poliaromatycznych(heteroaromatycznych) analogów rodników Blattera. Warto dodać, że rezultaty fragmentu tych badań zostało ostatnio opublikowane w „Molbank”(Molbank, 2024, 2024, M824)

Reasumując moją ocenę stwierdzam, że przedstawione do oceny opracowanie spełnia wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) wraz ze zmianami wprowadzonymi to tej Ustawy przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. –Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce [art.187 (Dz.U z 2018 r. poz.1668 z późn. zm.- .tekst jednolity : Dz. U. z 2022 r. poz.574 z późn. zm.)] pracom doktorskim i wnoszę do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do Spraw Stopni w Dyscypliny Nauki Chemiczne o dopuszczenie jej Autorki, Pani mgr. Mahshid Teymouri do dalszych etapów przewodu doktorskiego.