



Uniwersytet Jana Długosza
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200
Częstochowa
**Zespół Badań Strukturalnych i
Materiałowych**

Prof. dr hab. Piotr Bałczewski

E-mail: p.balczewski@ujd.edu.pl

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
POLSKA AKADEMIA NAUK
Dział Chemii Organicznej
Zespół Syntezy Materiałów Funkcjonalnych
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112, Poland

Tel.: (+48-42) 68 03 216/217

Fax: (+48-42) 684-71-26

E-mail: piotr.balczewski@cbmm.lodz.pl

RECENZJA

Pracy doktorskiej magister Mahshid Teymouri

pt.:

„Functionalization and π -Extension of the Planar Blatter Radical”

Spis treści:

1. Wstęp
2. Sylwetka Doktorantki
3. Ocena części literaturowej
4. Ocena części syntetycznej i pomiarowej badań własnych
5. Ocena części eksperymentalnej
6. Podsumowanie i konkluzja

1. Wstęp

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi w latach 2019-2023 pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Kaszyńskiego, w ramach tzw. starego trybu wykonywania prac doktorskich poza szkołą doktorską.

W ogólnym zarysie, w pracy przedstawiono syntezę i charakterystykę nowych pochodnych rodnika Blattera o wypłaszczonej strukturze chemicznej i rozległym układzie sprzężonych

wiązań typu π , klasyfikowanych jako paramagnetyczne nanografeny oraz badania wpływu zmian strukturalnych na ich właściwości elektronowe, magnetyczne, spektroskopowe, elektrochemiczne i chemiczne.

Praca ma klasyczny układ z podziałem na część literaturową, badania własne i część eksperymentalną. Wyniki badań zostały opublikowane dotychczas w pracy: *Molbank* /MDPI/, 2024, M1824. <https://doi.org/10.3390/M1824> (IF=20) i tym samym spełniony został podstawowy warunek opublikowania przynajmniej jednej publikacji z listy czasopism ministerialnych, dopuszczający kandydata do obrony. Ponadto część wyników była prezentowana w roku 2022 w postaci posterów na 2 konferencjach krajowych i jednej konferencji międzynarodowej w Würzburgu.

2. Sylwetka Doktorantki

Pani mgr Mahshid Teymouri ukończyła dwustopniowe studia w Shahid Beheshti University, Teheran, w Iranie.

Pracę magisterską w dziedzinie *Phytochemistry*, pt.: *Synthesis of new derivatives of menthol containing 1,2,3-triazole group via ring opening*, wykonała w latach 2014-2016 pod kierunkiem prof. Peymana Saleha. W pracy zajmowała się syntezą 1,2,3-triazoli a więc pięciocłonowych związków aromatycznych z 3 atomami azotu, co zapewne ułatwiło jej dalszą pracę, w ramach doktoratu, z pochodnymi [1,2,4]triazyn, tym razem sześciocłonowymi, aromatycznymi związkami zawierającymi również 3 atomy azotu. Pracę dyplomową, wykonywaną w latach 2010-2014, obroniła w obszarze *Pure Chemistry*.

3. Ocena części literaturowej

Część literaturową stanowi 39-stronicowa kompozycja, która jest zróżnicowana w swej strukturze i głębokości ujęcia zagadnień.

Pierwszy rozdział 1.1. o nanografenach stanowi raczej powierzchowną informację z kilkunastoma odnośnikami dotyczącymi tej dużej grupy związków, znanych jako skondensowane węglowodory (hetero)aromatyczne, które po odkryciu w 2004 r. grafenu, zostały redefiniowane jako układy nanografenowe o min. 20 atomach, najczęściej węgla, zhybrydyzowanych w sposób sp^2 . Zwięzłość ujęcia zagadnienia usprawiedliwia odniesienie do prac przeglądowych, jednakże podane przez doktorantkę odnośniki są mało aktualne i dotyczą lat 2008-2017, podczas gdy znane są późniejsze prace, jak np. aktualizacja w *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1, 565–788 cytowanego przez doktorantkę przeglądu w *Chem. Rev.* **2017**, 117 (4), 3479-3716.

Kolejna uwaga dotyczy używania przez doktorantkę niejednoznacznych nazw „*polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*” i „*polycyclic heteroaromatic molecules (PHAs)*”. Oba określenia są nieprecyzyjne, gdyż nie zawierają w nazwie kluczowego słowa „*skondensowane węglowodory*” („*fused*”), a o takie właśnie skondensowane węglowodory chodzi, z czego doktorantka zdaje sobie oczywiście sprawę. Nazwa policykliczne związki lub węglowodory aromatyczne obejmuje nie tylko węglowodory skondensowane ale również policykliczne, aromatyczne biaryle czy

teraryle, choć użycie tej nazwy w pierwszym znaczeniu jest bardziej zakorzenione w literaturze.

Kolejne rozdziały krótko omawiają przykłady stabilnych rodników, ze szczególnym uwzględnieniem tych zawierających atom(y) azotu (rozd.1.2) oraz bardziej rozbudowany rozdział poświęcony sposobom stabilizacji rodników (rozd.1.3). Szczególnie ten ostatni rozdział jest cennym i praktycznym zestawieniem tych metod.

Dwa następne rozdziały (1.4 i 1.5) poświęcone są właściwościom, zastosowaniom, strukturze i syntezie konkretnych rodników benzo[e][1,2,4]triazynyłowych i ich planarnym analogom, które to zagadnienia są już bezpośrednio związane z tematyką dysertacji.

Ostatni rozdział (1.6) jest jeszcze silniej powiązany z pracą, ale odbiega w konwencji od pozostałych rozdziałów syntetycznych (1.4.2 i 1.5.1). Stanowi przegląd metod otrzymywania aromatycznych tioli, które były substratami w syntezie planarnych pochodnych rodnika Blattera. Rozdział ten jest nieproporcjonalnie silnie rozbudowany w szczegółach syntetycznych w stosunku do rozdziałów 1.4.2 i 1.5.1, które doktorantka zredukowała do podania jedynie strategii otrzymywania rodników benzo[e][1,2,4]triazynyłowych i ich planarnych pochodnych. Synteza substratów jest mniej ciekawa i ważna niż metody syntezy kluczowych dla dysertacji rodników triazynyłowych.

Na koniec pragnę zwrócić uwagę na kilka błędów zauważonych w części literaturowej:

- Brak odnośników do prac grup badawczych, wymienionych w zdaniu: “*A remarkable number of new PHA structures were reported throughout the period of the past two decades, particularly by the groups (of) Partridge and Buu-Hoi*”.

- Nieuporządkowanie odnośników, gdyż odnośniki 37 i 38 zostały umieszczone pomiędzy odnośnikami 10 i 11.

- Co oznacza „spin isolate” na rys.1.11?

- Na rys. 1.12 i 1.15 nieprawidłowo podano zastosowane reagenty pod strzałkami analizy retrosyntetycznej. Te reagenty będą mieć zastosowanie, jeśli użyje się je w zapisie z pojedynczą strzałką reakcyjną, zwróconą w przeciwnym kierunku niż strzałka retrosyntetyczna. Ponadto jedna strzałka na rys.1.12 wśród pozostałych strzałek retrosyntetycznych, jest strzałką reakcyjną, ale tym razem bez podanych reagentów.

- Sformułowanie „*free radicals*”, str.13 ma charakter historyczny i zgodnie z zaleceniami IUPAC nie powinno się go już dawno używać, na rzecz określenia („*radicals*”).

- Jest: “*tendency to forms dimers*”, str.18. Winno być: “*tendency to form dimers*”

- Rys. 1.9: nieprawidłowe poprowadzenie strzałki z jednym grotem, która powinna rozpoczynać się od nienarysowanej wolnej pary elektronowej na atomie azotu. Z kolei na rys.1.10, w rodniku nitroksyłowym, doktorantka zaznaczyła parę elektronową na atomie azotu, ale nie poprowadziła strzałki, pokazującej skąd wzięła się kolejna struktura graniczna, analogiczna do tej z rys.1.9.

- Rys. 1.22: Cyfra „3” w jonie hydroniowym H_3O^+ winna być w indeksie dolnym.

- brak konsekwencji w stosowaniu British/American English (np. oxidises, str.23 *versus* stabilize, str.13,14).

- Jest: „by the groups Partridge and Buu-Hoi. Winno być: *“by the groups of Partridge and Buu-Hoi lub by the Partridge and Buu-Hoi groups”* (tu wspomniany brak odnośnika literaturowego).

W podsumowaniu, część literaturowa jest napisana dobrze stylistycznie, bardzo poprawnym językiem chemicznym. Zwróciłem uwagę na zachowanie odpowiedniej interpunkcji, co bardzo często jest mankamentem wielu prac doktorskich.

4. Ocena części syntetycznej i pomiarowej badań własnych

W przedstawionej dysertacji, wykonane eksperymenty są rozszerzeniem wcześniej prowadzonych badań w grupie prof. Piotra Kaszyńskiego nad syntezą i właściwościami pochodnych rodnika Blattera w kontekście możliwości ich zastosowania, m.in. jako strukturalne elementy ciekłych kryształów i w spintronice.

Potrzeba dalszych badań nad rodnikami typu Blattera wypływa z kilku powodów, m.in. z konieczności poszukiwania trwałych i przestrzennie rozbudowanych układów aromatycznych oraz konieczności redukcji kąta dwuściennego pomiędzy podstawnikiem arylowym w pozycji N1 a paramagnetycznym fragmentem triazyny do 0°. W tym drugim przypadku, obserwacja dużego kąta dwuściennego ogranicza delokalizację spinu elektronowego i niekorzystnie wpływa na upakowanie molekularne w stanie stałym a w konsekwencji na właściwości magnetyczne otrzymywanych produktów. Podobne problemy występują w przypadku innych testowanych połączeń biarylowych, które rotują wokół wiązania pojedynczego C_{sp}²-C_{sp}² i w związku z tym wymagają ograniczenia tej rotacji poprzez wypłaszczenie struktury chemicznej.

Zatem, w dysertacji, doktorantka postawiła sobie za cel kontynuację badań nad planaryzacją pochodnych rodnika Blattera.

W pierwszej części pracy doktorantka otrzymała paramagnetyczne układy nanografenowe zawierające fragment [1,2,4]triazynyłowy włączony w strukturę wielopierścieniowych, skondensowanych związków aromatycznych, takich jak naftalen, chinolina, fenantren, acenaften i piren, w celu zapewnienia maksymalnej delokalizacji spinu elektronowego. Cel ten został zrealizowany w wyniku zastosowania dwóch różnych podejść syntetycznych wykorzystujących fotocyklizację typu C_{sp}²-C_{sp}² oraz C_{sp}²-N1. Najpierw zsyntezowano skondensowane [1,2,4]triazyny na dwóch drogach, z 1,2-benzochinonów (fenantro-, pireno- i acenafto- pochodne) i benzhydrazydów (nafto- i chinolino-pochodne). Kolejnym etapem była azafilowa addycja arylołów do podwójnego wiązania azot-azot i utlenianie powstałych anionów w atmosferze powietrza. Wreszcie, ostatnim etapem syntezy planarnych rodników Blattera była fotocyklizacja Malloręgo typu C_{sp}²-C_{sp}² w obecności 300W lampy halogenowej. Pomimo zastosowania szybkiej chromatografii przez krótką kolumnę chromatograficzną, otrzymane związki okazały się nietrwałe w roztworze. Informacja o nietrwałości tej grupy rodników nie zniechęciła doktorantki, która podjęła dalsze próby ich otrzymania w wyniku alternatywnego podejścia poprzez reakcję Suzuki-Miyaura i fotocyklizację typu C_{sp}²-N1 (lampa halogenowa, 300W). Jak się należało

spodziewać i tym razem, związki okazały się nietrwałe w roztworze, zarówno termicznie, jak i wobec wilgoci, światła oraz powietrza.

W oparciu o poprzednie prace promotora, w drugiej. części pracy, doktorantka zsyntezowała płaskie rodniki typu Blattera, tym razem bardziej trwałe, z atomem siarki w nowo utworzonym sześcioczłonowym pierścieniu i rozszerzonym wachlarzem grup elektrono-akceptorowych, CO₂Me, CN, CF₃ i NO₂ w grupie fenylowej, których zadaniem była dodatkowa stabilizacja spinu elektronowego. Dwuetapowa synteza objęła podstawienie atomu fluoru w 8-fluorobenzotriazynie przez *orto*-jodofenyliolany podstawione w/w grupami elektrono-akceptorowymi oraz rodnikową addycję do podwójnego wiązania N=N triazyny, zainicjowaną przez (TMS)₃SiH wobec AIBN.

Otrzymane rodniki zostały w pełni scharakteryzowane metodami spektroskopowymi (UV-vis, EPR), elektrochemicznymi i metodą spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości.

Błędy dostrzeżone w części syntetycznej i pomiarowej badań własnych:

- Rys. 2.3 i Schemat 3.10: R1 i R2 – cyfry powinny być w indeksach górnych.
- Strona 63, jest: “*in the present of light (Table 3.2)*”. Powinno być: “*in the presence of light (Table 3.2)*.”
- Strona 84. Scheme 3.8: “*Reagents and conditions: Boronic acids, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O.*” Słowo *Boronic* winno być zastąpione przez *boronic*.

5. Ocena części eksperymentalnej

Opis części eksperymentalnej został dokonany z należytą starannością. Część wyników przedstawiono w rozdziale poświęconym dyskusji wyników. Nie mam większych uwag do tej części dysertacji, z wyjątkiem błędów językowych i gramatycznych przedstawionych poniżej:

- Strona 139. Stałe sprzężenia, zgodnie z przyjętymi zasadami powinny mieć cyfry z lewej strony dużej litery „J” w indeksie górnym, przykładowo: 7.68 (dd, *J*₁ = 8.1 Hz, *J*₂ = 1.8 Hz, 1H) i w całej części eksperymentalnej.
- Strony: 133, 136, 138, 141. Jest: “*crystalized*”. Powinno być: “*crystallized*”.

- Doktorantka nie tylko w części eksperymentalnej ale w całej pracy niekonsekwentnie używa przedimka określonego. Przedimka określonego (the definite article) używamy, gdy mowa jest o czymś konkretnym lub wspomnianym wcześniej w rozmowie, przykładowo:

Strona 121: “*It was obtained from (brak the) compound 3.9 like the procedure for synthesis the (jest the, dodatkowo brak of) triazine 3.4.*”

Strona 120: “*It was obtained from (brak the) compound 3.8 as the same as procedure for synthesis the (jest the) compound 3.3.*” Dodatkowo, zdanie powinno być skorygowane gramatycznie.

Brak *of* można odnotować w wielu innych miejscach pracy, przykładowo: strony 54, 121 - synthesis the radicals; str. 120 - synthesis the compound **3.3**; Figure 1.2 - synthesis thiophenols, itd.

Strona 124 i w innych miejscach pracy: “*using a rotovap*”, “*Pet. Ether*”. Sugeruję użycie pełnych nazw: rotovapor lub rotary evaporator, petroleum ether.

Strona 118. Zdanie: “*The mixture was then warmed to 57 °C and then cooled to 5° C. the mixture was nutrilized with concentrated hydrochloric acid at 5-10 °C and then the resultant solution of methazonic acid filtered*”, powinno być skorygowane.

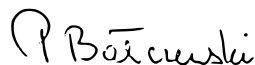
Strona 117. W zdaniu:” *To the solution of compound 3.3 (533.0 mg, 1.73 mmol) in warm acetic acid (10 mL), Tin powder (4.0 eq, 812mg, 6.924 mmol) was added.*”, słowo *tin* powinno rozpoczynać się od małej litery *t*.

6. Podsumowanie i konkluzja

W podsumowaniu, stwierdzam, że doktorantka wypełniła założenie postawione w dysertacji, jakim było otrzymanie planarnych pochodnych rodnika Blattera o zdelokalizowanym spinie elektronowym i przestrzennie bardziej rozbudowanym systemie sprzężonych wiązań podwójnych. Co prawda, jedna z grup nowych pochodnych, z którą łączona była duża nadzieja na jej dalszy rozwój w kontekście nanografenów, okazała się nietrwała, ale osiągnięty rezultat stanowi cenną informację w przyszłych badaniach nad paramagnetycznymi pochodnymi rodnika Blattera. Układy z siarką w pierścieniu i podstawnikami elektrono-akceptorowymi okazały się za to bardziej trwałe i one najprawdopodobniej wyznaczą dalszy kierunek badań w tym obszarze.

Chciałbym podkreślić, że przedstawione w recenzji uwagi krytyczne, nie umniejszają pozytywnej oceny całej pracy, która jest poprawnie sporządzonym studium spełniającym standardy prac doktorskich.

W ostatecznej konkluzji, pragnę poinformować Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne UW, że Pani mgr Mahshid Teymouri w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej spełniła wymagania stawiane tego typu opracowaniom (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm). W związku z tym, wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Mahshid Teymouri do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Piotr Bałczewski

Łódź, 09.08.2024