

Prof. dr hab. inż. Janusz Rachoń  
Katedra Chemii Organicznej  
Wydział Chemiczny  
Politechniki Gdańskiej  
ul. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 23.02.2024

### Recenzja

dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Anny Wrona-Piotrowicz w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym przez Komisję Uniwersytetu Łódzkiego ds. stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne

Na podstawie wnikliwej analizy przedłożonego wniosku jednoznacznie stwierdzam, że wniosek dr Anny Wrona-Piotrowicz jest doskonale przygotowany i w pełni uzasadniony. Spełnia wszystkie wymagania zapisane w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2018 poz. 1668 oraz Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) oraz w komentarzu Rady Doskonałości Naukowej „Postępowania dotyczące nadawania stopnia doktora habilitowanego” co w dalszej części mojej recenzji szczegółowo uzasadnię.

Pani Anna Wrona Piotrowicz ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w roku 2004 uzyskując stopień magistra nauk chemicznych. Z kolei Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w dnia 17 grudnia 2008 roku na podstawie dysertacji pt „Ferrocenyłowe tioamidy i tiazole: synteza i reaktywność” wykonanej pod opieką prof. dr hab. Janusza Zakrzewskiego oraz publicznej obronie rozprawy doktorskiej, nadała Pani Annie Wrona –Piotrowicz stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii.

Kariera naukowa habilitantki związana jest od ukończenia studiów z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, gdzie obecnie zatrudniona jest na etacie adiunkt w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Co ciekawe, kariera ta związana była z chemią szczególnej klasy związków aromatycznych poczynszyszy od ferrocenu poprzez porfiryny aż do chemii i fizykochemii pirenu i jego pochodnych.

Piren poza swoimi właściwościami karcynogennymi cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem fotochemików. W 1954 roku Foerster i Kasper donieśli o pierwszej obserwacji międzycząsteczkowych ekscymerów w roztworze pirenu. To tworzenie ekscymerów, w połączeniu z długożyjącym stanami wzbudzonymi, wysoką wydajnością kwantową fluorescencji, wyjątkowym rozróżnieniem pasm fluorescencyjnych dla

monomerów i ekscymerów oraz czułością jego widm wzbudzenia na zmiany mikrośrodowiskowe, przyniosło pirenowi status złotego standardu jako sondy molekularnej mikrośrodowisk.

Badania Pani dr Anny Wrona – Piotrowicz wpisują się w ten także współczesny obszar badań. Habilitantka przedstawiła zestaw 12, spójnych tematycznie publikacji naukowych dotyczących nowych metod modyfikacji układu pirenowego oraz obszernych badań fotofizycznych otrzymanych pochodnych, celem określenia ich potencjału aplikacyjnego pod tytułem „Synteza i właściwości fotofizyczne nowych fluoroforów pirenowych” jako swoje osiągnięcie naukowe. Dr Anna Wrona – Piotrowicz podjęła badania mające na celu opracowanie nowych, prostych i wydajnych metod modyfikacji układu pirenowego oraz poznanie właściwości luminescencyjnych otrzymanych fluoroforów. Pierwszym sukcesem w tym zakresie było opracowanie oryginalnej procedury otrzymywania N-(etoksykarbonylo)pireno-1-karbotioamidu z wydajnością 95%. Habilitantka wykazała, że związek ten reagują w warunkach Mitsunobu z alkoholami: propargylowymi i homopropargylowymi, dając odpowiednie N-(etoksykarbonylo)tioimidy, zawierające na atomie siarki resztę acetylenową. Związki te stosując katalizowaną Cu(I) cykloaddycję azydowo-alkinową Huisgena-Meldala z 3'-azydo-3'-deoksytymidyną (AZT) dają odpowiednie koniugaty zawierające znacznik luminescencyjny. Podano pełną charakterystykę widm absorpcyjnych i emisyjnych badanych pochodnych.

W kolejnym etapie badań habilitantka wychodząc z założenia, że w tioamidach alkilowaniu ulega atom siarki, przeprowadziła reakcję N-(etoksykarbonylo)pireno-1-karbotioamidu z chlorkiem p-nitrobenzylowym, prowadzonej w DMF, w obecności bezwodnego  $K_2CO_3$ , otrzymując z 89% wydajnością odpowiedni S-p-nitrobenzylo tioimid. Związek ten poddany działaniu etanolanu sodu, w etanolu daje pochodną 4-hydroksytiazolową pirenu z 70% wydajnością. W tym miejscu należy podkreślić, że jest to nowa oryginalna metoda tworzenia pierścienia tiazolowego. W kolejnym etapie badań habilitantka przeprowadziła alkilowanie, silylowanie oraz acylowanie 4-hydroksytiazolowych pochodnych pirenu. Ponadto udowodniła, że N-(etoksykarbonylo)pireno-1-karbotioamid reaguje efektywnie z estrami etylowymi bromokwasów dając S alkilowe pochodne odpowiednich tioamidów, które łatwo można przeprowadzić w estry etylowe kwasów 4-hydroksy-2-piren-1-ylo-tiazolo-5-karboksyłowych, 4-alkoksy-2-piren-1-ylo-tiazolo-5-karboksyłowych bądź też w ester etylowy kwasu 5-metylo-4-okso-2-piren-1-ylo-4,5-dihydrotiazolo-5-karboksyłowego. Mając do dyspozycji obszerną bibliotekę tiazolowych pochodnych pirenu, habilitantka przeprowadziła ich szerokie badania fizykochemiczne ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości fluorescencyjnych i

luminescencjach. Wykazano, że badane związki wykazują solwatochromizm. Ponadto wyniki badań pokazują, że otrzymane 4-alkoksy-5-(4-nitrofenylo)-2piren-1-ylo-1-tiazole wykazują fluorescencje także w ciele stałym. Związki te emitują w pomarańczowo-czerwonym obszarze widma światła widzialnego.

Podsumowując ten fragment badań dr Anny Wrona-Piotrowicz należy podkreślić, że N-(etoksykarbonylo)pireno-1-karbotioamid (który jest łatwo dostępnym związkiem otrzymywanym wg oryginalnej procedury opracowanej przez Habilitantkę) jest substratem w syntezie nowych fluoroforów siarkowych, emitujących praktycznie w całym obszarze światła widzialnego. Dodatkowo, związki te są wrażliwe na warunki środowiska otaczającego fluorofor, co daje możliwość zastosowania ich jako sondy środowiska.

W kolejnym etapie badań Habilitantka w reakcji pirenu z izotiocyanianami alkiłowymi i aryłowymi otrzymała serię N-podstawionych tioamidów pirenowych z bardzo wysokimi wydajnościami. Następnie otrzymane tioamidy poddała reakcji odsiarczania otrzymując serię amidów pirenowych z wydajnościami 79-96%. Na niezależnej drodze dokonała syntezy amidów piranylowych posiadających na atomie azotu duże objętościowe podstawniki: adamantyl, benzhydryl, trytyl. W wyniku szerokich badań fotofizycznych wykazała, że związki te emitują w ciele stałym z wydajnościami kwantowymi fluorescencji do 60%.

Nawiązując współpracę z prof. Tadeuszem Gajdą z Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej habilitantka opracowała oryginalną metodę syntezy, z bardzo wysokimi wydajnościami, trzech estrów 1-(pireno-1-karbotioamido)alkilofosfonianów dietylowych. Wykazała, że związki te można łatwo przeprowadzić w odpowiednie 1-(pireno-1-karboamido)alkilofosfoniany dietylowe, które z kolei w reakcji z bromotrimetylosilanem a następnie metanolem dają odpowiednie kwasy fosfonowe. Otrzymane związki poddała badaniom fotofizycznym zarówno w roztworze jak i w ciele stałym. Wprowadzenie grupy fosfonianowej do konstytucji pirenu praktycznie nie miało wpływu na elektronowe widma absorpcji i emisji w chloroformie w porównaniu do badanego wcześniej N-butylopireno-1-karboksyamidu. Istotna różnica dotyczy natomiast wydajności kwantowej fluorescencji, która jest dwukrotnie wyższa w przypadku fosfonowych pochodnych, względem N-butylopireno-1-karboksyamidu.

Kolejnym zagadnieniem, którym postanowiła zająć się dr Anna Wrona – Piotrowicz było zbadanie wpływu podstawników w szkielecie pirenu na właściwości luminescencyjne. We współpracy z dr Magdaleną Ciechańską z Katedry Chemii Organicznej Wydziału Chemii UŁ przeprowadzona została seria reakcji litowania N-t-butylo-1-piranokarbamidu a następnie reakcję lito pochodnej z odczynnikami elektrofilowymi takimi jak: chlorosilany, DMF czy też

szczawian etylu. W wyniku tej transformacji otrzymano serię N-t-butyloamidów kwasu 2-trialkilosililopiren-1-karboksylowych z dobrymi wydajnościami. Z kolei traktując litową pochodną DMF otrzymano 8-t-butyl-7-hydroksy-7,8-dihydro-8-aza-cyklopenta[a]piren-9-on z wydajnością 82%. Związek ten w kolejnym etapie udało się na drodze utlenienia Jones'a przeprowadzić z wydajnością 95% w 8-t-butyl-8-aza-cyklopenta[a]piren-7,9-dion.

Na uwagę zasługuje fakt, że litowanie w opisanych warunkach przebiega regioselektywnie wyłącznie w pozycje 2 N-t-butyloamidu kwasu piren-1-karboksyłowego. Otrzymane związki poddała badaniom fotofizycznym zarówno w roztworze jak i w ciele stałym oraz rentgenostrukturalnym.

W opinii recenzenta bardzo ciekawe wyniki eksperymentalne dotyczące reaktywności związków litoorganicznych z N-benzyloamidem kwasu piren-1-karboksyłowego przedstawiła habilitantka w publikacji „Electrophile-Dependent Reactivity of Lithiated N-Benzylpyrene-1-Carboxamide”. W publikacji tej przedstawiono wiarygodne dowody struktur izolowanych produktów i ciekawą interpretację mechanizmów badanej reakcji. W przeciwieństwie do tego N-(p-metylo)benzyloamid kwasu piren-1-karboksyłowego, jak również N-(p-metoksy)benzyloamidu kwasu piren-1-karboksyłowego w stosunku do nBuLi wykazują zdecydowanie różną reaktywność (opisaną w autoreferacie). W opinii recenzenta ta niezmiernie ciekawa z punktu widzenia chemii organicznej tematyka, powinna być dalej eksploatowana.

W toku dalszych badań w obszarze chemii i fizykochemii pochodnych piren-1-karboksyłowych Habilitantka opracowała skuteczną metodę syntezy 1-phenylo-3-(pyren-1-yl)-1H-pyrazolo-4-karbaldehydu, który pod wpływem mocnego kwasu cyklizuje dając fluorescencyjne produkty:

9-fenylo-7,9-dihdropireno[10,1-fg]indazol oraz 9-fenylo-7,9-dihdropireno[10,1-fg]indazolo-7(9H)-on. Zarówno dla substratu jak i produktów przeprowadzono szerokie badania spektroskopowe.

W kolejnym etapie badań dr Anna Wrona-Piotrowicz postanowiła zbadać wpływ objętościowych podstawników w szkielecie piren-1-karboksyłowego na właściwości fotofizyczne tak podstawionych amidów i tioamidów kwasów piren-1-karboksyłowych. Opracowała optymalną syntezę 2,7-di-tert-butylopirenu. Co więcej zademonstrowała, że poddając piren działaniu pochodnych adamantanu (zarówno chlorki, bromki jak i alkohole adamantylowe) w reakcji Friedela-Craftsa alkilują piren w pozycjach 2 i 7. Habilitantka na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wykazała, że opracowana wcześniej metodologia pozwala efektywnie na syntezę amidów i tioamidów kwasów 2,7-di-tert-butylopireno-1-karboksyłowych.

W toku badania reakcji litowania 2,7-di-t-butylokarbamidów habilitantka ustaliła, że mamy do czynienia z addycją związku litoorganicznego do pierścienia 2,7-di-t-butylokarbamidów.

Jak wspomniano wcześniej osiągnięcie naukowe pt: „ Synteza i właściwości fotofizyczne nowych fluoroforów pirenowych” przedstawione w materiałach przewodu habilitacyjnego dotyczy dwunastu spójnych tematyczne publikacji, które ukazały się drukiem w latach 2012 – 2018 w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o wysokim IF w granicach 1,015 do 4,927. Wszystkie wymienione wyżej publikacje są wieloautorskie, z których w 9 publikacjach dr Anna Wrona-Piotrowicz występuje jako pierwszy autor a w czterech jako autor korespondencyjny, co wskazuje na znaczący wkład intelektualny Habilitantki w tych badaniach. W materiałach przewodu habilitacyjnego znajdują się oświadczenia określające precyzyjnie wkład poszczególnych autorów, co jest spójne z tzw. paragrafem *Author Contributions* w oryginalnych publikacjach.

Całkowity dorobek naukowy dr Anny Wrona-Piotrowicz stanowi 23 oryginalne publikacje (Web of Science na dzień 12.02.2024) w tym 3 przed uzyskaniem stopnia doktora, 22 po uzyskaniu stopnia doktora. Publikacje Pani dr Anny Wrona-Piotrowicz cytowane były 134 razy (bez autocytowań ) a IH wynosi 9 (wg Web of Science na dzień 12.02.2024). Sumaryczny Impact Factor wszystkich publikacji: 87,553. Ponadto habilitantka prezentowała wyniki swoich badań na 51 krajowych konferencjach naukowych (46 po uzyskaniu stopnia doktora) oraz na 38 międzynarodowych konferencjach naukowych ( w tym na 35 po uzyskaniu stopnia doktora).

### **Działalność dydaktyczna i organizatorska**

Dr Anna Wrona-Piotrowicz prowadzi szeroką gamę zajęć dydaktycznych w zakresie m.in. chemii organicznej, biochemii i chemii kosmetyków ( wykłady, konwersatoria, zajęcia laboratoryjne). Pełniła funkcję opiekuna w 30 pracach licencyjnych, była promotorem 12 prac magisterskich i występowała jako promotor pomocniczy w 3 pracach doktorskich. Uczestniczyła w wielu projektach dydaktycznych i popularyzujących naukę. Ponadto jest : kierownik studiów podyplomowych „Jakość i bezpieczeństwo produktów kosmetycznych”; koordynatorem kierunku „Chemia kosmetyków i farmaceutyków z elementami biznesu” (studia stacjonarne I-go i II-go stopnia); opiekun Naukowego Koła Chemii Kosmetycznej oraz członkiem Rady Programowej Akademii Ciekawej Chemii działającej na Wydziale Chemii UŁ. Jest autorem bądź współautorem trzech skryptów akademickich. Habilitantka była wielokrotnie wyróżniana Nagrodami Rektora UŁ za swą działalność badawczą, dydaktyczną jak i organizacyjną.

## Podsumowanie

Jako podsumowanie oceny materiałów dotyczących przewodu habilitacyjnego dr Anny Wrona-Piotrowicz, przedstawiam poniżej zestawienie pozytywnych i negatywnych wniosków z tej oceny.

Po stronie pozytywów należy uwzględnić:

1. Niezmiernie racjonalnie zaplanowany i wykonany projekt badawczy „Synteza i właściwości fotofizyczne nowych fluoroforów pirenowych”
2. Niezmiernie aktualny i ważny temat działalności naukowej a wyniki tych badań zawierają bardzo wiele elementów nowości naukowej jak również potencjał aplikacyjny.
3. Znaczące powiększenie dorobku naukowego po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (z 3 przed uzyskaniem stopnia doktora do 22 po uzyskaniu stopnia doktora ).
4. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, habilitantka opublikowała 22 prace oryginalne w czasopismach z tzw. Listy Filadelfijskiej o wysokiej wartości IF, w tym m.in. *Dyes and Pigments*; *Journal of Organic Chemistry*; *RSC Advances*; *Photo-Chemical & Photobiological Sciences* czy też *Journal of Physical Chemistry A* .
5. Habilitantka występował w 6 projektach badawczych jako wykonawca/ kierownik projektu (MNiSW; KBN; NCN)
6. Habilitantka pokazała, że potrafi nawiązywać współpracę naukową tak krajową jak i międzynarodową. I tak np. realizowała część swoich badań z Politechniką Łódzką, McMaster University, Hamilton (ON), Canada; the International Center for Young Scientists in Tsukuba, Japan; École Normale Supérieure Paris-Saclay ( gdzie prowadziła badania w Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires tego uniwersytetu).

Po stronie elementów negatywnych:

1. W autoreferacie (w j. polskim) Habilitantka używa słowa cyt. „ZSYNTEZOWAŁAM” . W języku polskim nie ma bezokolicznika **zsyntezować**.
2. Habilitantka w autoreferacie w języku polskim często używa żargonu „wygaszanie reakcji” cyt. „Natomiast w reakcji amidu 15c z *n*-BuLi-TMEDA, wygaszanej za pomocą DMF lub szczawianu etylu” koniec cytatu. W tekście angielskim mamy cyt.: „the reaction of amide 15c with *n*-BuLi TMEDA, quenched with DMF or ethyl oxalate” Tłumaczenie “quenched” na język polski w tym kontekście na „wygaszanie” nie jest poprawne.

## Konkluzja

Na podstawie wnikliwej analizy przedłożonego cyklu 12 publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe będące podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego pt. „Synteza i właściwości fotofizyczne nowych fluoroforów pirenowych” oraz całości dorobku naukowego Habilitantki, jak również Jej dorobku dydaktycznego i organizacyjnego, jednoznacznie stwierdzam, że dr Anna Wrona – Piotrowicz w pełni spełnia wszystkie warunki dla nadania Jej stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2018 poz. 1668 oraz Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.)

Pani dr Anna Wrona-Piotrowicz zdecydowanie powiększyła swój dorobek naukowy w okresie po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych. Realizowała oryginalny, innowacyjny program badawczy o znacznym potencjale aplikacyjnym. Prowadziła swoje badania we współpracy z ośrodkami poza Polską.

W subiektywnej ocenie recenzenta do najważniejszych osiągnięć tego programu badawczego należy zaliczyć szeroko zakrojone multidyscyplinarne badania funkcjonalizowanych pirenów oraz nowych, oryginalnych metod ich syntezy. Biorąc pod uwagę wszystkie wyżej przedstawione argumenty z głębokim przekonaniem stawiam wniosek do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne, o nadanie Pani dr Annie Wrona-Piotrowicz stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

