



Białystok, 30.04.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Gany Sanil

pt. „Synthesis of N-doped polycyclic aromatic hydrocarbons built on 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles via alkyne activation”, przedstawiona w formie cyklu publikacji wraz z opisem, sporządzona w odpowiedzi na pismo zastępcy dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie prof. dr. hab. Jacka Młynarskiego z dnia 3 marca 2025 roku.

Praca doktorska Pani mgr Gany Sanil została wykonana w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Daniela Gryko.

Przedstawiona do recenzji rozprawa stanowi spójny tematycznie cykl publikacji dotyczących opracowania ścieżek syntezy aza-domieszkowanych wielopierścieniowych układów aromatycznych o interesujących właściwościach optycznych. Tematyka badań jest niezwykle aktualna i nowatorska – zarówno ze względu na rozwój metod syntezy nanografenów zawierających atomy azotu w układzie pierścieniowym, jak i ocenę właściwości fotofizycznych nowo otrzymanych związków. Związki tego typu znajdują potencjalne zastosowanie w detektorach światła, laserach czy obrazowaniu biologicznym.

Rozprawa została napisana w języku angielskim i oparta jest na cyklu trzech spójnych tematycznie publikacji o charakterze przeglądowym i eksperymentalnym. Tytuł rozprawy odpowiada zawartości merytorycznej załączonych artykułów. Prace zostały opublikowane w latach 2022–2025 – w rozdziale w *Advances in Heterocyclic Chemistry* oraz w uznanych czasopismach międzynarodowych: *Angewandte Chemie International Edition* (IF: 16,1; MEiN: 200) oraz *The Journal of Organic Chemistry* (IF: 3,4; MEiN: 140). Doktorantka jest pierwszym autorem wszystkich prac. Jest również współautorką dwóch publikacji nieobjętych zakresem rozprawy. Mgr Sanil była wykonawcą w prestiżowym projekcie europejskim w ramach programu Marie Skłodowska-Curie Actions (MSCA) – Horizon 2020 (H2020), wspierającym mobilność



i współpracę naukową. Wyniki badań prezentowała na sympozjum w Polsce (poster) oraz na konferencji w Portugalii (prezentacja ustna).

Praca przedstawiona została jako cykl publikacji z dołączonym opisem (autoreferat, 45 stron). Autoreferat zawiera wstęp literaturowy, cele i założenia badań wraz z ich uzasadnieniem, omówienie wyników pracy własnej, podsumowanie oraz porównanie z literaturą, a także spis bibliografii.

We wprowadzającym rozdziale Doktorantka przedstawiła tło badań dotyczące związków aromatycznych, ze szczególnym uwzględnieniem wielopierścieniowych układów zawierających atomy azotu. Omówiła znaczenie planarności cząsteczek dla ich właściwości fotofizycznych oraz wskazała ograniczenia istniejących układów aromatycznych w zakresie modyfikacji ich właściwości elektronowych. Szczególną uwagę poświęciła zaletom aza-domieszkowania, które może zwiększyć przewodnictwo i reaktywność struktur węglowych.

W kolejnym rozdziale Doktorantka sformułowała główny cel pracy, uzasadniając wybór 1,4-dihydropirol[3,2-b]pirolu przeglądem literaturowym opublikowanym w *Advances in Heterocyclic Chemistry*, w którym również była pierwszym autorem. Przedstawiła strategię syntezy oraz charakterystyki nieplanarnych, azotowo-domieszkowanych układów aromatycznych.

Rozdział poświęcony wynikom i ich dyskusji obejmuje najważniejsze osiągnięcia opublikowane w *Angewandte Chemie* oraz *JOC*. Prace te przeszły rygorystyczny proces recenzji i stanowią solidne opracowania eksperymentalne.

Pierwsza część badań własnych dotyczyła syntezy aza-domieszkowanych układów aromatycznych w wyniku wewnątrzcząsteczkowej 6-endo-dig anulacji alkinów, której towarzyszyło przesunięcie 1,2-arylowe w substratach tetraarylo-1,4-dihydropirol[3,2-b]pirolu (TAAP). W syntezie zastosowano odpowiednie pochodne aniliny z wiązaniami potrójnymi w pozycji para oraz różne aldehydy aromatyczne. Najlepsze rezultaty uzyskano z użyciem kationowego kompleksu złota(I) - (IPrAuNTf₂) jako katalizatora. Przeprowadzono także badania z innymi katalizatorami – kwasami Lewisa i Brønsteda – jednak nie stwierdzono znaczących różnic w przebiegu reakcji. Obliczenia DFT potwierdziły preferencję dla mechanizmu 6-endo-dig.



Badania fotofizyczne wykazały ograniczony wpływ podstawników w pozycjach 3 i 6 pierścieni benzenowych na właściwości optyczne otrzymanych związków.

W drugiej części badań, opublikowanej w *Journal of Organic Chemistry*, Doktorantka zrealizowała syntezę związków zawierających siedmioczłonowe pierścienie metodą *7-endo-dig* z wykorzystaniem kwasów Brønsteda. Zidentyfikowała istotne zależności między strukturą substratów a wydajnością reakcji: obecność grup donorowych przy alkinie oraz grup akceptorowych w pozycjach 2 i 5 aldehydów aromatycznych sprzyjała powstawaniu siedmioczłonowych struktur. Przeprowadziła również, w kolejnym etapie cyklizacji produktów aryacji katalizowanej octanem palladu(II) dla substratów z atomami halogenu, zwiększając tym samym liczbę pierścieni aromatycznych w układzie. Badania fotofizyczne wskazały na niską wydajność kwantową fluorescencji oraz znaczne przesunięcia Stokesa, co świadczy o intensywnym batochromowym przesunięciu emisji.

Z oświadczeń Doktorantki i współautorów jednoznacznie wynika, że Pani Gana Sanil odegrała wiodącą rolę w badaniach, była główną wykonawczynią eksperymentów oraz analiz, a także aktywnie uczestniczyła w przygotowywaniu manuskryptów i odpowiedzi na recenzje.

Za najmocniejsze strony pracy uważam:

- oryginalność tematu badawczego – uzyskanie nowej klasy azotowo-domieszkowanych związków aromatycznych o zakrzywionej strukturze zawierających układy pięcio- i siedmioczłonowe,
- zastosowanie aza-domieszkowania jako narzędzia do modulowania właściwości elektronowych,
- zastosowanie zaawansowanych metod syntezy organicznej, wykorzystującej m.in. katalizatory złota, palladowe i nieoczywiste superkwasy,
- rzetelność i precyzję w realizacji wieloetapowych syntez,
- wykorzystanie kompleksowego zestawu metod fizykochemicznych (UV-Vis, fluorescencja, elektrochemia, DFT),
- trafne porównania z literaturą oraz logiczne i syntetyczne ujęcie wyników,
- potencjał aplikacyjny w optoelektronice i materiałach funkcjonalnych.



Z uwagi na to, że rozprawę stanowi cykl publikacji proszę o komentarz:

- Czy prowadzone były próby anulacji z innymi superkwasami, np. HF-SbF_5 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HOTf , HSO_3F ? Jakie inne kwasy były stosowane i dlaczego wybrany kwas okazał się najskuteczniejszy?
- Proszę o doprecyzowanie wyrażenia „dostrajanie właściwości fizycznych/fotofizycznych” (ze streszczenia). Brakuje kontekstu, względem czego następuje „dostrajanie” – czy chodzi o zastosowanie, czy inne parametry?

Pod względem edytorskim praca została przygotowana poprawnie. Zastrzeżenia budzi jedynie czytelność niektórych rysunków (schemat 19 na str. 29 i figura 2 na str. 39 w części literaturowej).

Podsumowanie

Po zapoznaniu się z dorobkiem badawczym przedstawionym w rozprawie oraz celami sformułowanymi w autoreferacie, pragnę podkreślić, że Doktorantka wykazała się nie tylko wysokim poziomem merytorycznym, ale również dużą dojrzałością naukową. Jej umiejętność formułowania klarownych hipotez badawczych oraz konsekwentne i skuteczne dążenie do ich weryfikacji świadczą o głębokim zrozumieniu podejmowanej tematyki oraz o warsztacie naukowca. Rozprawa charakteryzuje się bardzo wysokim poziomem naukowym i poznawczym, a jej interdyscyplinarny charakter – łączący elementy chemii organicznej, fotofizyki oraz metod fizykochemicznych – wymagał szerokiej wiedzy teoretycznej oraz zaawansowanych umiejętności eksperymentalnych. Na szczególne uznanie zasługuje opracowanie nowych metod syntezy oraz kompleksowa charakterystyka baz uzyskanych związków, zarówno pod względem strukturalnym, jak i optycznym. Pragnę również podkreślić i zwrócić uwagę na wysoki poziom techniczny i analityczny prowadzonych badań. Umiejętność wyciągania trafnych wniosków, jasne i logiczne przedstawienie rezultatów oraz dojrzała dyskusja świadczą o Jej kompetencjach i przygotowaniu do dalszej pracy naukowej.

Opracowane przez Autorkę metody syntezy otwierają nowe możliwości w zakresie otrzymywania szerokiej gamy aza-nanografenów, a także związków o nieplanarnych strukturach, które mogą wykazywać unikalne właściwości fizykochemiczne. Na szczególne podkreślenie



UNIWERSYTET w BIAŁYMSTOKU

WYDZIAŁ CHEMII



Prof. dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska

15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (85) 7388037, fax: 7388099, e-mail: agawilcz@uwb.edu.pl

zasługuje także trafnie uzasadniona koncepcja domieszkowania heteroatomami (np. atomami azotu) wielopierścieniowych układów aromatycznych w celu modyfikacji i poszukiwania nowych właściwości fotooptycznych, co może mieć potencjalne zastosowania w nowoczesnych technologiach materiałowych.

Wniosek końcowy

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Gany Sanil pt. „*Synthesis of N-doped polycyclic aromatic hydrocarbons built on 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles via alkyne activation*”, spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j.: Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i zwracam się do wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pani mgr Gany Sanil do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę całkowity dorobek naukowy Doktorantki oraz wysoki poziom merytoryczny badań, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy.