



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR. PIOTRA GRODKA
pt. „NOWE ZASTOSOWANIA POCHODNYCH ALKALOIDÓW CHINOWCA (CINCHONA)
JAKO KATALIZATORÓW W REAKCJACH ENANCJOSELEKTYWNYCH”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora, Pana Prof. dr. hab. Janusza Jurczaka

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr. Piotra Jarosława Grodka jest pismo Pana Prof. dr. hab. Jacka Młynarskiego, Zastępcy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk z dnia 6 listopada 2023 roku (SSD.444.1.9.2023)

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. Piotra Jarosława Grodka stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych doskonale wpisuje się w trendy najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – chemii organicznej i „zielonej” chemii. Pracę wykonano w grupie badawczej Pana Profesora Janusza Jurczaka, którego osiągnięcia naukowe darzę wielkim szacunkiem i podziwami od lat. A Jego zdolności mentorskie i dydaktyczne do oszlifowywania talentów młodych adeptów chemii są rekordowe w polskiej chemii. *Chapeau bas*, Panie Profesorze! Oceniana rozprawa doktorska jest kontynuacją i rozszerzeniem problematyki badawczej zajmującej się poszerzeniem biblioteki efektywnych enancjoselektywnych katalizatorów w reakcjach alkilowania zasad Schiffa oraz β -ketoestrów, jak też i halogenowania tych ostatnich. Dysertacja była realizowana w ramach realizacji projektu OPUS finansowanego z Narodowego Centrum Nauki pt. Kataliza Przeniesienia Fazowego w Trybie Przepływowym pod Wysokim Ciśnieniem”, którego kierownikiem był Promotor pracy.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Po Streszczeniu i jego wersji angielskiej jest wykaz stosowanych skrótów, a następnie Spis treści oraz Założenia i cel pracy.

Zasadniczym celem sformułowanym w dysertacji było zaprojektowanie, optymalizacja syntezy i charakterystyka właściwości katalitycznych nowych enancjoselektywnych katalizatorów w szerokim spektrum reakcji organicznych poprzez realizację pięciu etapów badawczych.



Przegląd literaturowy składa się z czterech rozdziałów (72 strony) i wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (147 pozycji). Na początku tej części pracy Doktorant przedstawił historię odkrycia reakcji prowadzonych w warunkach katalizy przeniesienia fazowego i katalizatorów enancjoselektywnych oraz ich zastosowania w rozmaitych reakcjach organicznych. W podrozdziale 2.2 Autor opisał pierwsze przykłady dotyczące alkaloidów chinowca jako katalizatorów asymetrycznych. W kolejnym podrozdziale Pan mgr Piotr Grodek zaprezentował główne grupy popularnych reakcji enancjoselektywnych wykorzystujących jako katalizator N-alkilowane pochodne alkaloidów chinowca. Zamieszczone w części literaturowej dysertacji przykłady dotyczą reakcji wobec zasad Schiffa, reakcji z ketonami i ketoestrami, z malonianami i związkami pokrewnymi oraz innymi substratami. Ostatni podrozdział to podsumowanie, w którym Doktorant zauważa, że największym zainteresowaniem cieszą się estry iminoglicyny oraz β -ketoestry dlatego postanowił przebadać nowe amidowe i mocznikowe pochodne alkaloidów również w reakcji α -halogenowania. Esej literaturowy stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Doktoranta problematyki.

Rozdział 3, najobszerniejszy w części eksperymentalnej, to „Badania własne”. W podrozdziale 3.1 pt. Autor przedstawił we wprowadzeniu genezę wyboru sześciu amidów. Podrozdziały 3.2 i 3.3 to opis reakcji syntezy nowych katalizatorów i substratów do badań. Autor opisuje nie tylko reakcje, które przeprowadził z sukcesem, ale też trudności jakie napotkał w czasie realizacji założonych celów. Po prostu przedstawia bardzo dokładnie metodologię swoich działań naukowych. Pan mgr Piotr Grodek wykonując swój doktorat opanował syntezę 36 nowych katalizatorów w zaplanowanych reakcjach oraz zastosował do ich charakterystyki analizy chromatograficzne (kolumnową i cienkowarstwową) i spektroskopową – NMR. Badania poszczególnych reakcji katalitycznych opisane w sposób niezwykle plastyczny zawierają podrozdziały 3.4-3.6. Doktorant precyzyjnie tłumaczy wszystkie swoje działania.

Odzwierciedleniem nowości naukowej i efektywności sformułowanych w dysertacji zadań jest opublikowanie części uzyskanych wyników w prestiżowym czasopiśmie, jakim jest *The Journal of Organic Chemistry*, w którym jakość oraz oryginalność przeprowadzonych badań była zapewne skrupulatnie oceniana przez zewnętrznych recenzentów i edytorów. W



publikacji przedstawiono enancjoselektywne α -chlorowanie β -ketoestrów z przeniesieniem fazowym katalizowane przez hybrydowe amidy na bazie pochodnych alkaloidów chinowca stosując jedynie 0,5% mol. katalizatora hybrydowego. Kończąc podrozdział 3.6.2 Pan mgr Piotr Grodek wspomina o nieznanym korzystnie czynniku i niemożliwości powtórzenia opublikowanych wyników badań, osobiście doskonale to rozumiem, gdyż w mojej pracy eksperymentalnej taka sytuacja też mi się przytrafiła.

Wysoką jakość zadań badawczych prezentują wyniki badań dotyczących optymalizacji warunków reakcji halogenowania i alkirowania β -ketoestrów wpływu rosnącej liczby organicznych rodników na strukturalne, magnetyczne i elektrochemiczne właściwości kompleksów Cu(II) z ligandami dioksatidiazolowymi, które opublikowano w czasopiśmie *Molecules*.

W Podsumowaniu Autor przedstawił największe osiągnięcia, ale też drobną porażkę przekuł w sukces, gdyż otrzymane katalizatory w reakcjach benzylowania estru iminoglicyny nie wykazywały się zadowalającą aktywnością, ale badania nad nimi przyczyniły się do lepszego zrozumienia mechanizmu katalizy asymetrycznej.

Następny rozdział dysertacji stanowi Część eksperymentalna opisująca warunki prowadzonych reakcji oraz charakterystykę wszystkich otrzymanych przez Doktoranta związków.

Rozprawę doktorską kończy bibliografia składająca się ze 152 pozycji literaturowych. I przyznam szczerze, że nie jest ona za bardzo zaktualizowana.

Stwierdzam, że cel postawiony przez Pana mgr. Piotra Grodka został w pełni osiągnięty, a sukces ten bazuje na Jego ciężkiej pracy. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczałnej i znajomości nowoczesnej chemii organicznej.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przez zapisy Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Chemii, Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

Prof. dr hab. Violetta Patroniak

20 lipca 2018 roku, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Otrzymane przez Doktoranta nowe platformy chemiczne są przykładem eleganckiego wprzęgnięcia stereokontrolowanej syntezy organicznej w zrozumienie i zaprojektowanie nowych związków, ale nade wszystko ważnych i skądinąd odważnych ich modyfikacji.

Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
violapat@amu.edu.pl

www.chemia.amu.edu.pl