



prof. dr hab. Zbigniew Czarnocki
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Warszawa, 17 stycznia 2024

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Orłowskiej, zatytułowanej „Zastosowanie diazoalkanów i oksadiazolin w fotochemicznych reakcjach tworzenia wiązań C–C”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Orłowskiej wykonana została w Instytucie Chemii Organicznej w Warszawie, w prestiżowej grupie badawczej Prof. dr hab. Doroty Gryko. Badania opisane w pracy były realizowane w ramach grantu DIAMENTOWY GRANT Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (DI2016 013246), oraz w ramach programu ETIUDA Narodowego Centrum Nauki (UMO-2020/36/T/ST4/00208).

Wiodącym celem dysertacji było opracowanie nowej metodyki wykorzystania diazoalkanów i 1,3,4-oksadiazolin do tworzenia wiązań C–C w obecności światła widzialnego, co wpisuje się w nowoczesny nurt syntezy organicznej prowadzonej w warunkach wysokiej efektywności ekonomicznej i ekologicznej.

Rozprawie nadano nowoczesny układ treści i jest ona w istocie zestawem opublikowanych prac naukowych, poprzedzonym komentarzem, na który składają się między innymi podrozdziały poświęcone omówieniu celu i założeń pracy, wstępowi literaturowemu i obszernej dyskusji badań własnych. Do recenzowanych materiałów dołączono oświadczenia współautorów publikacji, szczególnie informujące o ich udziale w powstaniu prac. W sumie, dysertację zamieszczono na 200 stronach, przedłożonych do recenzji w formie elektronicznej,

Wstęp literaturowy napisany został interesująco i kompetentnie. Po krótkiej charakterystyce reakcji fotokatalizowanych, omówiono chemię i fizykochemię związków diazaorganicznych ze szczególnym uwzględnieniem konsekwencji ich dodatkowej stabilizacji elektronowej, której odpowiednie dostosowanie umożliwia fotochemiczny rozpad substratów do karbenów, będących kluczowymi reagentami w dalszych przemianach. Za szczególnie wartościowe uważam omówienie procedur umożliwiających zastosowanie światła widzialnego, w tym czerwonego do indukcji procesu.

W kolejnych podrozdziałach omówiono reakcje insercji karbenów generowanych z α -arylo- α -diaz-estrów do wiązań C-H/X-H (gdzie X = N, Si, S, lub O), reakcje z udziałem ylidów, a także reakcje cykloaddycji.

Obszerną część przeglądu zajmują rozważania nad możliwymi drogami przemian fotochemiczne generowanych karbenów z towarzyszącymi procesami redukcji bądź utleniania. Ciekawym uzupełnieniem przeglądu jest także omówienie zastosowań procesów fotolizy 1,3,4-oksadiazolin jako prekursorów związków diazowych i w konsekwencji karbenów.

Ogólnie ujmując, zaprezentowany przez Doktorantkę przegląd literatury przedmiotu uważam za wyczerpujący, bardzo dobrze skonstruowany i wysoce kompetentny. Autorka obszernie omówiła aktualny stan badań nad wybranymi fotochemicznie indukowanymi procesami syntetycznymi, przy czym za szczególnie cenne uważam zwrócenie uwagi na procesy aktywacji diazozwiązków przebiegające pod wpływem światła niskoenergetycznego.

Omówienie własnych osiągnięć rozpoczyna Autorka od opisu rezultatów zgromadzonych podczas badań nad fotochemicznie indukowaną reakcją α -arylo- α -diaz-estrów i sulfidów propargilowych prowadzącą do allenów. Staranna optymalizacja warunków procesu umożliwiła uzyskanie wysokich wydajności produktów oraz określenie tolerancji metody wobec grup funkcyjnych. Wyniki te zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie (*Org. Lett.* 2020, 22, 1018-1021). Bardzo interesujące rezultaty uzyskano także w przypadku użycia 1,3,4-oksadiazolin jako prekursorów nisko stabilizowanych diazozwiązków i w konsekwencji reaktywnych karbenów. Na uwagę zasługuje tutaj opracowanie metody syntezy spirocyklopropanów, struktur trudno dostępnych innymi metodami. W powyższych syntezach niezbędne było zastosowanie fotouczulacza w postaci kompleksu irydu lub barwnika organicznego tioksantonu. W celu określenia zakresu stosowalności metodyki, oraz tolerancji grup funkcyjnych, wykonana została duża seria udanych syntez. Ponadto, przeprowadzone zostały wnikliwe studia mechanistyczne, poparte obliczeniami DFT, co znacząco wpłynęło na wartość tego fragmentu badań. Nie dziwi zatem fakt opublikowania rezultatów w bardzo dobrym czasopiśmie (*ACS Catal.* 2023, 13, 1964-1973). Praca ta została wyróżniona okładką.

Niewątpliwie najciekawsze rezultaty przyniosły badania nad fotochemicznie indukowanymi i wspomaganymi aktywnością oksydacyjno-redukcyjną odpowiednich katalizatorów transformacjami, umożliwiające aktywację układu światłem niskoenergetycznym (czerwonym), co doskonale wpisuje się we współczesne trendy rozwoju chemii bioortogonalnej. Wykonana została, między innymi, staranna optymalizacja reakcji

syntezy oksymów z udziałem styrenów, α -diazoestry oraz azotynu *t*-butylu, a także syntezy hydrazonów, gdzie prekursorami były α -arylo- α -diazoestry i aktywne estry ftalimidowe. Udowodniono, iż łatwo dostępna tetrafenylporfiryna jest tutaj dobrym katalizatorem fotoredoks. Te bardzo interesujące rezultaty opisano w prestiżowym czasopiśmie (*Chem. Commun.* 2023, Issue 99).

W dostępnych recenzji materiałach znajdują się kopie wymienionych wyżej prac oryginalnych, a także kopia publikacji przeglądowej w formie artykułu w monografii (*Photoorganocatalysis in Organic Synthesis, Chapter 4: Sulfur Heterocycles*. World Scientific Publishing Company, 2019) współautorstwa Doktorantki.

W sumie recenzowana rozprawa stanowi, w moim przekonaniu, przykład doskonale zaplanowanego celu badawczego i jego eleganckiej oraz efektywnej realizacji. Tekst tzw. przewodnika po pracy doktorskiej napisany jest przejrzysto i klarownie, nienagannym językiem naukowym, a staranna szata graficzna czyni go przyjaznym w odbiorze. Nie znalazłem też w dysertacji uchybień merytorycznych czy edytorskich.

Podsumowując wszystko, co zostało wyżej powiedziane stwierdzam, że Pani mgr inż. Katarzyna Orłowska zgromadziła wartościowy dorobek naukowy, wnoszący istotny wkład do chemii syntetycznej i katalizy wspomaganiej światłem widzialnym, w tym niskoenergetycznym. Materiał zaś, przedstawiony jako rozprawa doktorska wypełnia z naddatkiem wszelkie kryteria formalne jakościowe i ilościowe stawiane tego rodzaju rozprawom i w szczególności odpowiadają wymaganiom określonym Ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (tekst jednolity: Dz. U. 2022 poz. 574 z późn. zm.) oraz Ustawę o Polskiej Akademii Nauk z dnia 30 kwietnia 2010 r. (Dz. U. 96 poz. 619 z późn. zm.). Dlatego też z pełnym przekonaniem przedkładam Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie wniosek o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Orłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Zbigniew Czarnocki