



Wrocław 31.01.2024

Prof. Dr hab. Anna M. Trzeciak

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Orłowskiej pt. *Zastosowanie diazoalkanów i oksodiazolin w fotochemicznych reakcjach tworzenia wiązań C-C.***

Mgr inż. Katarzyna Orłowska wykonała rozprawę doktorską w IChO PAN pod opieką promotorską prof. dr hab. Doroty Gryko. Rozprawa ma formę cyklu publikacji, złożonego z trzech artykułów oryginalnych prezentujących badania własne i jednego artykułu przeglądowego opublikowanego w monografii. Doktorantka jest pierwszą autorką prac oryginalnych, które ukazały się w wiodących czasopismach chemicznych (Organic Letters, ACS Catalysis, Chemical Communications) o wysokich wskaźnikach wpływu, co wskazuje na wysoki poziom naukowy przedstawionych badań. Zarówno miejsce na liście autorów jak i oświadczenia współautorów potwierdzają jednoznacznie wiodącą rolę mgr inż. Katarzyny Orłowskiej w realizacji tych prac, a szczególnie jej istotną rolę w wykonaniu trudnych i obszernych zadań eksperymentalnych. Materiały złożone do oceny zawierają także obszerny komentarz, w którym znajduje się część teoretyczna prezentująca tematykę doktoratu na tle odpowiednio dobranych publikacji innych autorów, oraz syntetyczne omówienie wyników własnych. Jestem przekonana, że przedstawione materiały mogą stanowić podstawę do nadania stopnia doktora.

Tematyka badawcza realizowana w ramach doktoratu jest w mojej ocenie nowatorska i ambitna. Głównym wyzwaniem z którym mierzyła się Doktorantka było opracowanie warunków skutecznej aktywacji fotochemicznej w wybranych reakcjach organicznych, w których produkty tworzą się poprzez formowanie nowych wiązań C-C. Celem badań w zakresie fotochemii było użycie promieniowania z zakresu widzialnego zamiast stosowanego częściej ultrafioletu. Tak postawione zadanie stanowi nową jakość i ważny krok w stronę oszczędności energii i uproszczenia procedur syntetycznych, ponieważ podczas syntezy prowadzonej w obecności promieniowania ultrafioletowego często powstają produkty uboczne obniżające selektywność reakcji. Z drugiej strony zamiana rodzaju promieniowania w procesie fotochemicznym nie jest możliwa bez modyfikacji układu reakcyjnego i właśnie takie działania były przedmiotem badań Doktorantki.

Wprowadzenie do tematu zawarte w komentarzu jest napisane kompetentnie, świadczy o dobrej znajomości literatury i zrozumieniu badanych zjawisk. Bardzo pozytywnie oceniam przy tym sposób doboru treści przedstawionych w tym rozdziale, który jest opracowaniem monograficznym a nie kompilacją publikacji Doktorantki. Znajduje się tu dyskusja możliwych procesów inicjowanych fotochemicznie z prezentacją odpowiednich mechanizmów. W komentarzu Doktorantka przedstawiła także przekonujące uzasadnienie doboru reagentów do własnych badań, czyli związków należących do diazoalkanów i oksodiazolin. Obszerne omówienie typowej reaktywności tych związków oparte o



## ZESPÓŁ KATALIZY I CHEMII KOORDYNACYJNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 72 53  
www.uni.wroc.pl

odpowiednio dobraną literaturę, pozwala lepiej zrozumieć plan badawczy doktoratu, a w szczególności dostrzec obszary nie eksplorowane wcześniej, jak na przykład reakcje 1,3,4-dioksazolin w obecności światła widzialnego. Stosunkowo niewielką część komentarza mgr inż. K. Orłowska poświęciła prezentacji własnych wyników, skupiając się na najważniejszych wnioskach wynikających z publikacji wchodzących w skład ocenianego cyklu. Wnioski są przedstawione w sposób syntetyczny i pozwalają docenić najważniejsze osiągnięcia naukowe tego doktoratu, które uważam za ważne i istotne dla rozwoju dyscypliny nauki chemicznej.

Pierwsza publikacja wchodząca w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. K. Orłowskiej dotyczy zastąpienia katalizatorów metalicznych światłem niebieskim w reakcji syntezy allenów przy udziale karbenów generowanych fotochemicznie. Należy podkreślić, że w badanej reakcji diazowiadów z sulfidami propargilowymi Doktorantka uzyskała alleny, które są oczekiwanymi produktami reakcji katalizowanej związkami metali. Tym samym został osiągnięty cel badań polegający na użyciu światła zamiast katalizatora metalicznego. Starannie przeprowadzone badania mechanistyczne doprowadziły do wniosku, że na etapie fotochemicznego inicjowania reakcji z octanu diazowego tworzy się karben singletowy, który w reakcji z sulfidem propargilowym generuje ylid, przegrupowany następnie do końcowego allenu. Ta reakcja ma duży potencjał praktyczny ponieważ można ją wykonać z dobrą wydajnością dla dużej grupy substratów, a jej produkty, alleny są reaktywnymi i atrakcyjnymi związkami w syntezie organicznej.

W kolejnej publikacji Doktorantka udokumentowała skuteczność aktywacji 1,3,4-dioksazoli światłem widzialnym zamiast stosowanego częściej promieniowania ultrafioletowego. Wykorzystany w tych badaniach oryginalny pomysł oparty na transferze energii poprzez stan trypletowy z udziałem kompleksu irydu jako fotoaktywatora zaowocował opracowaniem syntez dużej grupy spirocyklopropanów. Wnikliwe badania mechanizmu reakcji w użyciu m.in. metod obliczeniowych, pułapek spinowych i EPR doprowadziły do wniosku, że może ona przebiegać na dwa sposoby oparte odpowiednio na reakcji karbenu lub diazoalkanu, ale nie można przesądzić, który z nich dominuje. Istotnym elementem nowości tej procedury jest efektywna aktywacja 1,3,4-dioksazolin, które należą do mało reaktywnych związków. Opracowana metoda pozwoliła na zmianę selektywności reakcji w kierunku związków cyklopropanowych podczas gdy pod wpływem promieniowania UV powstają 2-pirazoliny. Jest to niewątpliwie ważne osiągnięcie naukowe, które jest dodatkowo wzmocnione demonstracją efektywności opracowanej metody dla dużej grupy różnych substratów. Ponadto, użycie światła widzialnego zamiast UV poprawiło bilans energetyczny reakcji. Te aspekty pozwalają uznać, że wykonane badania wnoszą istotny wkład do obszaru syntezy organicznej.

W publikacji wydanej w ChemComm i dotyczącej procesów fotolizy, fotosensybilizacji oraz katalizy fotoredoks, mgr inż. K. Orłowicz zbadała reakcje fotoredukcji diazoalkanów w obecności światła czerwonego. Ze względu na stosunkowo niską energię tego promieniowania, reakcje diazoalkanów wymagały fotoaktywatora, a odpowiedniego związku Doktorantka poszukiwała wśród barwników organicznych. Zastosowanie barwnika jest lepszym wyborem w porównaniu do typowych aktywatorów zawierających metale, ponieważ badane reakcje mogą mieć zastosowanie w syntezie farmaceutyków, a usuwanie metali z produktów organicznych bywa procesem kłopotliwym. Warto



## ZESPÓŁ KATALIZY I CHEMII KOORDYNACYJNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław  
tel. +48 71 375 72 53  
www.uni.wroc.pl

zauważyć, że tematyka barwników organicznych była opisana w rozdziale zamieszczonym w monografii, którego współautorką jest Doktorantka. Ten artykuł także wchodzi w skład cyklu prac stanowiących rozprawę doktorską. Do swoich badań wybrała reakcję syntezy oksymów z diazoestrów i styrenów w obecności światła czerwonego aktywowanego tanim barwnikiem organicznym, tetrafenyloporfiryłą. Podobna reakcja była badana wcześniej przez innych autorów z udziałem promieniowania ultrafioletowego, jednak wyniki uzyskane przez Doktorantkę są lepsze, ponieważ produkty zostały otrzymane z dobrą wydajnością w krótszym czasie i przy mniejszym nakładzie energii. Z powodzeniem przebiegły także syntezy różnych fenantrydyn w reakcjach izocyjanobifenyli z odpowiednimi diazoalkanami. Interesującym uzupełnieniem tych badań są reakcje, w których produkty powstają z zachowaniem fragmentu diazowego. Taką możliwość mgr inż. K. Orłowicz zademonstrowała dla reakcji utleniania tetrahydroizochinolin z porfiryłą jako fotoutleniaczem. Drugą zbadaną reakcją była synteza hydrazonów, w której donorami rodników węglowych były estry ftalimidowe, a wydajność produktów był wyższa niż podczas naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym.

Podsumowując ocenę merytorycznej wartości rozprawy doktorskiej zwracam uwagę na istotne osiągnięcia naukowe mgr inż. K. Orłowskiej w zakresie rozwijania metod syntezy związków organicznych w warunkach fotochemicznych. Doktorantka udowodniła, że związki diazoorganiczne i 1,3,4- oksadiazoliny mogą być akceptorami lub prekursorami rodników i karbenów generowanych pod wpływem światła widzialnego, a to otwiera drogę do wydajnej i selektywnej syntezy dużej grupy związków poprzez tworzenie nowych wiązań C-C i C-N z udziałem tych reaktywnych form. Eleganckim udokumentowaniem tych nowych możliwości jest opracowanie w warunkach fotochemicznych syntez allenów, spirocyklopropanów, oksymów, fenantrydyn i hydrazonów. Realizując swoją pracę Doktorantka wykazała biegłość w zakresie doboru technik syntetycznych i metod fizykochemicznych stosowanych w chemii organicznej, a także umiejętnie posłużyła się technikami fotochemicznymi.

**Wniosek końcowy**

W konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Orłowskiej przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia warunki określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (tekst jednolity: Dz. U. 2022 poz. 574 z późn. zm.). Wniosuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych IChO PAN o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Orłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Orłowskiej, ponieważ wykonane w tej rozprawie badania są nowatorskie i prezentują wysoki poziom naukowy potwierdzony rangą czasopism, w których wyniki zostały opublikowane. Badania te wnoszą istotny wkład do dziedziny nauki chemicznej i otwierają nowe perspektywy w zakresie syntezy fotokatalitycznej z udziałem światła widzialnego.

