



Łódź, 24-08-2021

prof. dr hab. inż. Zbigniew J. Kamiński,
tel: 42-631-31-51; e-mail: zbigniew.kaminski@p.lodz.pl

Ocena osiągnięcia naukowego dr Mykhaylo Potopnyka
„Projektowanie molekularne, synteza oraz właściwości fotofizyczne *N,O*-
koordynowanych kompleksów boru zawierających 1,3-tiazol”
sporządzona w związku z wszczęciem postępowania habilitacyjnego

Wprowadzenie:

Przygotowanie do samodzielnie prowadzonej pracy naukowej dr Mykhaylo Potopnyk uzyskał poprzez studia na Uniwersytecie Lwowskim, które ukończył w 2008 i następnie prace badawcze prowadzone w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie, pod opieką naukową prof. Sławomira Jarosza. W 2013 r obronił pracę doktorską zatytułowaną „Macrocylic nitrogencontaining receptors with sucrose unit: synthesis and complexing properties”. Uzupełnienie doświadczenia naukowego wniosły staże naukowe na Uniwersytecie Bordeaux (Francja), Uniwersytecie Michigan (USA) i Uniwersytecie Technologicznym w Kownie (Litwa). Tak zdobyte doświadczenie przygotowało wszechstronnie Habilitanta do sformułowania własnej tematyki badawczej i jej dalszego rozwinięcia, pozwalającego na podjęcie wyzwań syntetycznych w nowym obszarze badawczym, zwieńczonych uzyskaniem wyników uzasadniających celowość podjęcia postępowania habilitacyjnego.

Dorobek naukowy:

Sumaryczny dorobek naukowy dr Mykhaylo Potopnyka obejmuje 34 publikacje, 5 rozdziałów w wydawnictwach książkowych, 17 komunikatów (w tym 6 wystąpień ustnych) prezentowanych na konferencjach naukowych, 2 wykłady wygłoszone na zaproszenie i 1 patent . Wszystkie publikacje zostały poddane ewaluowaniu określającemu udział Habilitanta w formie opisowej i numerycznej. Wszyscy współautorzy prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego określili swój udział w publikacjach. Sumaryczny IF wynoszący 95.193 ocenić należy jako dobry, świadczący o wysokiej randze uprawianej tematyki i dbałości o właściwe prezentowanie swoich własnych osiągnięć. Potwierdza tę ocenę stosunkowo znaczna liczba cytowań

wynosząca 220 /240/ dokumentująca dodatkowo aktualność podjętej tematyki badawczej.

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do ubiegania się o tytuł dr habilitowanego:

Decyzję o podjęciu badań nad udoskonaleniem barwników fluorescencyjnych opartych o tetrakoordynacyjne związki boru oceniam jako uzasadnioną i odważną. Barwniki takie stały się kluczowymi obiektami w wielu dziedzinach życia: medycynie, pozyskiwaniu energii, optoelektronice i wielu innych. Z uwagi na ich wysoką wartość użytkową, stały się one atrakcyjne, z pewnością, dla wielu innych konkurujących ośrodków o czym świadczy analiza publikacji zamieszczonych w opracowaniu monograficznym oznaczonym przez Habilitanta w Autoreferacie nr 6.

Konieczność udziału w swoistym naukowym „sprincie” została dostrzeżona, o czym świadczy zaledwie dwuletni publikacyjny przedział czasowy ocenianego osiągnięcia naukowego.

Obiektem badań były 1,3,5,2-oksadiazaboryniny skondensowane [3,2-c] z pierścieniem tiazolowym w systematyczny sposób modyfikowane poprzez funkcjonalizowanie obu pierścieni. Inspirację do takiego wyboru obiektów dostarczyły wysoce obiecujące wyniki badań wstępnych wskazujące na możliwość poprawienia palety właściwości fotoemisyjnych kultowego obiektu jakim są klasyczne barwniki BODIPY. Przyjęta strategia zakładała osiągnięcie wymienionego celu poprzez wbudowanie do cząsteczki barwnika grup elektronodonorowych i elektronoakceptorowych.

Poprzez acylowanie 2-amino 4-podstawionych 1,3-tiazoli za pomocą chlorku (4-dimetyloamino)benzoilu i następnie kompleksowanie eteratem trifluorku boru w środowisku alkalicznym uzyskano reprezentatywny zbiór analogów BODIPY (*J. Org. Chem.* 2018, **83**, 1095–1105). Wśród 2,2-difluoro-1,3,5,2-oksadiazaboryninów otrzymanych z dobrymi wydajnościami (zgodnie z oczekiwaniami) występowały struktury o zwiększonej wartości przesunięcia Stokesa i co za tym idzie bardzo wysokiej intensywności fluorescencji w roztworze. Co więcej, barwnik otrzymany z tiazolu pozbawionego podstawników w pozycjach 4 i 5 występował w stanie stałym w konformacji ze skręconym fragmentem dimetyloaminofenylowym w stosunku do układu 2,2-difluoro-1,3,5,2-oksadiazaborininowego i wykazywał wysoką wartość fluorescencji w stanie stałym $\Phi = 0.94$.

Analiza relacji pomiędzy strukturą a własnościami fotofizycznymi pozwoliła na przemyślane podjęcie kolejnych zadań badawczych.

Wykorzystując kwasowy charakter atomu wodoru węgla sąsiadującego z siarką w pierścieniu tiazolowym zsyntezowano bibliotekę 23 tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaboryninów podstawionych w pozycji 5 odczynnikami o charakterze elektrofilowym (*J. Org. Chem.* 2020, **85**, 6060–6072). W trakcie prac syntetycznych zaobserwowano interesujący fakt, że zastosowanie bromocyjanu lub chlorku kwasu benzenosulfonowego prowadzi do odpowiednich halogenków a nie do pochodnych cyjankowych lub sulfonowych. Ten problem syntetyczny został rozwiązany poprzez zastosowanie do reakcji cyjanowania i sulfonowania zamiast halogenków odpowiednich pochodnych benzotriazolowych. Dla otrzymanych związków przesunięcia batochromowe zależały w decydującej mierze od siły donorowo-akceptorowej podstawnika w pozycji 5. Tylko dla dużego, lipofilowego podstawnika SnBu_3 utrudniającego międzycząsteczkowe oddziaływania π - π stwierdzono stosunkowo wysoką wydajność fluorescencji w stanie stałym.

Eleganckie rozszerzenie puli tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaboryninów podstawionych w pozycji 5 uzyskano poprzez wprowadzenie podstawionych grup fenylowych do pierścienia tiazolowego (*J. Org. Chem.* 2019, **84**, 5614–5626). Materiał wyjściowy do syntez uzyskano poprzez selektywne bromowanie benzo[d]tiazolo-2-aminy w pozycji 6 z doskonałą wydajnością,, który przeprowadzono w klasyczny sposób w benzo[4,5]tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaboryninę bromowaną w pozycji 8 i następnie poddano regioselektywnemu post-funkcjonalizowaniu wykorzystując reakcję Suzuki Miyaura. Do systematycznej analizy wpływu zróżnicowanych podstawników fenylowych na właściwości fotofizyczne kompleksów wykorzystano metody krystalograficzne, obliczenia geometrii orbitali frontalnych i badaniami właściwości elektrochromicznych.

Kolejną grupę otrzymanych i wszechstronnie zbadanych obiektów stanowiły benzo[4,5]tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaboryniny również skoniugowane z elektronodonorową grupą 4-dimetylamino-fenylową (*J. Org. Chem.* 2018, **83**, 12129–12142). Anulacja pierścienia benzenowego do tiazolu w znaczącym stopniu powiększyła sprzężony układ wiązań. Opracowane zostały nowe ścieżki syntetyczne umożliwiające modyfikacje struktury podstawowej poprzez wprowadzanie w pozycji 6 pierścienia benzenowego grup donorowych oraz słabo i silnie akceptorowych. Analog z perfluorowanym pierścieniem benzenowym otrzymano z pochodnej

pentafluorofenylowej w reakcji wewnątrzcząsteczkowego podstawienia fluoru w reakcji S_NAr . Wszystkie analogi wykazywały wysokie wydajności fluorescencji w roztworze toluenowym. Porównanie widm emisyjnych wykazało zależność właściwości fotofizycznych od struktury elektronowej reszty benzotiazolowej.

Recenzowany dorobek spinają badania nad poznaniem efektów zmiany niewielkiego podstawnika dimetyloaminowego szkieletu tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaboryninanowego na rozbudowany układ karbazolowy (*Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 406–415). Otrzymane analogi wykazywały efekty solwatofluorochromizmu w roztworach, a układ karbazolowy podstawiony dodatkowo dwiema grupami tert-butyłowymi wykazywał właściwości mechanofluorochromowe.

W przedstawionym dorobku jest 1 publikacja jedno-nazwiskowa o charakterze przeglądowym. Struktura pozostałych 5 publikacji jest złożona i we wszystkich przypadkach podobna. Wszystkie one zawierają dogłębną analizę aktualnego stanu badań i na tej podstawie definiują kolejne zadania badawcze. We wszystkich przypadkach podstawowy fragment badań poświęcony jest dobrze zaplanowanymi pracami nad syntezami kolejnych grup *N,O*-kompleksów boru obdarzonych zdolnością do fluorescencji, zróżnicowanymi badaniami ich właściwości fotofizycznych, i wreszcie poznaniu zależności pomiędzy strukturą a aktywnością. Rozważania nad zależnością pomiędzy strukturą a aktywnością są dodatkowo wsparte metodami obliczeniowymi i badaniami krystalograficznymi. Nie ulega wątpliwości, że prowadzenie badań w tak obszernym i zróżnicowanym zakresie możliwe jest wyłącznie poprzez prace interdyscyplinarne. Nie ma jednak problemu w wysoce korzystnej ocenie wkładu własnego Habilitanta i Jego samodzielności naukowej w oparciu o analizę merytoryczną dorobku. Dodatkowym potwierdzeniem są załączone do dokumentacji oświadczenia osób współpracujących, jednoznacznie określające rolę pozostałych współautorów publikacji i potwierdzające wiodącą rolę Habilitanta.

W uzupełnieniu do wysoce pozytywnej merytorycznej oceny osiągnięć Habilitanta muszą jednak dodać, że struktury wszystkich barwników oksadiazaborininowych przedstawione w publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego są z formalnego punktu widzenia niepoprawne. Na usprawiedliwienie Habilitanta muszą podkreślić, że ten formalny błąd w strukturze jest popełniany nagminnie przez autorów znakomitej większości innych publikacji traktujących o oksadiazaborininach. Tu wymienię dla przykładu: *Dyes and Pigments* 2019, **161**, 396-402; *J. Org. Chem.* 2018, **83**, 7779–7788; *J. Org. Chem.* 2013, **78**, 7058–7067 i wiele

innych. Fakt ten w żaden sposób nie umniejsza mojej wysoce pozytywnej oceny recenzowanego dorobku naukowego.

Współpraca naukowa

Pomyślna realizacja tematyki stanowiącej osiągnięcie naukowe wymagała badań w obszarze nauk fizycznych, daleko wykraczających poza zakres tradycyjnie przypisany chemii organicznej. Zostały one zrealizowane we współpracy z Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology (Litwa), Department of Organic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, (Ukraina), i Instytutem Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

Udział w programach naukowych.

Udział, jako wykonawca, w czterech projektach badawczych i kierownictwo grantu NCN dowodzi predyspozycji do stworzenia podstaw finansowania samodzielnej tematyki badawczej. Dodatkowo, udział jako wykonawca w dokumentuje umiejętność pracy w zespole zarówno na pozycji lidera jak i członka zespołu.

Działalność dydaktyczna, ewaluacyjna, publikatorska i kształcenie kadry

Na pozytywną ocenę zasługuje fakt pełnienia roli promotora pomocniczego, opieki nad stażystami i praca z uzdolnioną młodzieżą prowadzona w IChO PAN.

Podsumowanie

Oceniając całość dorobku publikacyjnego dr Mykhaylo Potopnyka stwierdzam, że stanowią one dowód rozległości zainteresowań badawczych i dobrego przygotowania do prowadzenia samodzielnych prac badawczych. Fragment dorobku stanowiący podstawę osiągnięcia naukowego jest zwarty tematycznie, nowatorski, interesujący i wartościowy z naukowego punktu widzenia. Dominujący wkład Habilitanta w jego powstanie nie budzi żadnych wątpliwości. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach naukowych o wysokiej randze co zapewniło im szeroki odbiór mierzony znaczącą liczbą cytowań. Na tej podstawie wnioskuję, że spełnione są wszystkie wymogi ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003, Dz. U. poz. 595 i wnoszę do Rady Doskonałości Naukowej o nadanie dr Mykhaylo Potopnykowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

