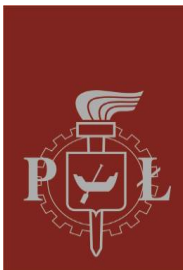


**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana magistra Mateusza Garbacza  
pt. „Wykorzystanie dualnej fotokatalizy w syntezie strukturalnie złożonych amin, alkoholi  
i karbaminianów allilowych” przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Chemii  
Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w celu uzyskania stopnia doktora nauk  
chemicznych**

Kataliza fotoredoks stanowi niezwykle użyteczne narzędzie syntetyczne, które z powodzeniem jest wykorzystywane w celu selektywnego tworzenia nowych wiązań chemicznych, zarówno węgiel-węgiel jak i węgiel-heteroatom. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Mateusza Garbacza pt. „Wykorzystanie dualnej fotokatalizy w syntezie strukturalnie złożonych amin, alkoholi i karbaminianów allilowych”, zrealizowana w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, pod kierunkiem Pana dr. hab. Sebastiana Stecko, prof. IChO PAN wpisuje się w tę ważną i dynamicznie rozwijającą się gałąź nauki. Praca stanowi twórcze rozwinięcie badań naukowych, które z sukcesami realizowane są w zespole Promotora. Skupia się na poszukiwaniu nowych metod syntezy oraz selektywnej funkcjonalizacji związków o strukturze alkoholi allilowych i alliloamin. Tak zdefiniowane zadania badawcze posiadają wyraźnie zaznaczony charakter poznawczy, a opracowanie metod syntezy wybranych przez Autora klas związków organicznych, które następnie mogą zostać przekształcone w związki biologicznie aktywne, bądź produkty naturalne uważam za cenne i w pełni uzasadnione naukowo.

Podstawę otrzymanej do recenzji pracy doktorskiej stanowi monotematyczny cykl publikacji wraz z komentarzem Autora, składający się z trzech oryginalnych artykułów opublikowanych w latach 2020-2022 w bardzo dobrych czasopismach chemicznych dedykowanych chemii organicznej (*Adv. Synth. Catal.* oraz *Org. Biomol. Chem.*) o wysokim sumarycznym współczynniku oddziaływania ( $IF_{2021} = 13.761$ ). Warto podkreślić, że Doktorant jest pierwszym i jedynym, oprócz Promotora pracy, autorem wspomnianych publikacji. Analiza przekazanych z dysertacją oświadczeń obu współautorów wskazuje jednoznacznie na wiodący wkład Doktoranta w powstanie tych prac. Pan mgr Garbacz odpowiadał nie tylko za skuteczną realizację prac eksperymentalnych, ale również współtworzył koncepcję opisanych w dysertacji badań. Pomimo przygotowania rozprawy w postaci cyklu publikacji, dysertacja jest obszerna i liczy 138 stron. Składa się z ośmiu rozdziałów. Do najważniejszych należą: wstęp literaturowy (70 stron) oraz badania własne (26 stron). Całość uzupełniają: wykaz skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim,

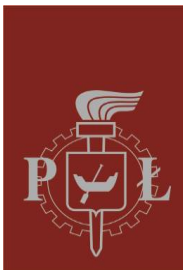


cel prowadzonych badań, podsumowanie, spis literatury oraz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej i wykaz wystąpień konferencyjnych. Do dysertacji dołączono wydruki oryginalnych publikacji stanowiących jej podstawę. Opisane w pracy badania zostały wykonane w ramach projektu zatytułowanego „The [3,3]-sigmatropic rearrangement of allyl cyanates and hydroacylation as a tool for the preparation of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -amino ketones and their derivatives” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu Opus, którego kierownikiem był Promotor rozprawy. Rezultaty pracy doktorskiej zostały ponadto zaprezentowane w postaci dwóch komunikatów ustnych i jednego posterowego na konferencjach naukowych.

Część literaturowa recenzowanej pracy została przygotowana kompetentnie i jest bardzo obszerna. Na 70 stronach tekstu znajdują się trzy rozdziały dotyczące kolejno: 1) wykorzystania alliloamin w chemii organicznej; 2) zastosowania nieaktywowanych olefin w syntezie organicznej; 3) wprowadzenia do katalizy fotoredoks z uwzględnieniem metod generowania rodników alkilowych i przykładów jej zastosowania. Zakres poszczególnych podrozdziałów został dobrze dobrany, co pokazuje, że Doktorant bardzo biegle porusza się w zagadnieniach dotyczących tematyki rozprawy. Zaprezentowane przykłady stanowią również cenne wprowadzenie do dalszej części pracy. Przygotowane opracowanie wydaje się jednak miejscami zbyt szczegółowe, a część przykładów, szczególnie w rozdziale poświęconym katalizie fotoredoks mogłaby zostać pominięta, co z pewnością nie wpłynęłoby na wysoki poziom opracowania. W trakcie lektury tego fragmentu dysertacji natknąłem się na kilka zagadnień, które wymagają komentarza ze strony Doktoranta:

1. Proszę o weryfikację poprawności zapisu przedstawionych na Schemacie 26 stanów przejściowych **33** i **34** – reakcja zachodząca zgodnie ze stanem przejściowym **34** wymagałaby w mojej ocenie użycia drugiego diastereoizomeru iminy różniącego się konfiguracją wiązania podwójnego węgiel-azot.
2. Czy przedstawiona na Schemacie 44 reakcja, zgodnie z podpisem pod wspomnianym Schematem, może rzeczywiście zostać opisana jako „racemiczne 1,4-alkilaminowanie 1,3-dienów”?
3. Czy związek **63** (Schemat 52), zgodnie z tekstem dysertacji, można rzeczywiście określić mianem ylidu?
4. Czy konfiguracja wiązania podwójnego węgiel-azot w iminie **87** (Schemat 72) została podana prawidłowo?

Opis badań własnych Doktoranta stanowi kolejny rozdział recenzowanej rozprawy. Przygotowując tę część pracy Pan mgr Garbacz podjął się opracowania całościowego spojrzenia na metodologie syntetyczne będące podstawą dysertacji, nie grupując materiału zgodnie z poszczególnymi publikacjami. Taki zabieg uważam za bardzo słuszny, dający



# Politechnika Łódzka

## Instytut Chemii Organicznej

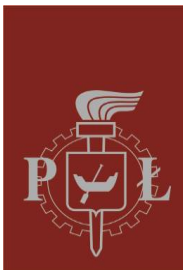
Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

czytelnikowi bardziej ogólne spojrzenie na uzyskane wyniki i prezentujący filozofię badawczą Doktoranta. W pierwszej części tego fragmentu pracy, Autor opisał badania nad syntezą alkilowych pochodnych alkoholi allilowych i alliloamin (to zagadnienie jest przedmiotem dwóch prac będących podstawą pracy doktorskiej: *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3213–3222 oraz *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 8578–8585). W tym celu, w pierwszej kolejności przeprowadził syntezę materiałów wyjściowych tzn. sfunkcjonalizowanych bromków winylowych, które następnie zostały wykorzystane w reakcji sprzęgania C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>). Doktorantowi udało się opracować optymalne warunki reakcji, które wykorzystał w badaniach nad zakresem stosowalności metody, przeprowadzając reakcje pochodnych alkoholi 3-bromoallilowych i *N*-(3-bromoallilo)amin z różnymi bromkami alkilowymi. W większości przypadków reakcje przebiegały wydajnie bez względu na charakter grupy funkcyjnej. Autor wykazał ponadto stereospecyficzny charakter opracowanej przemiany. Do sprzęgania został wykorzystany zarówno alken o konfiguracji *E* jak i *Z*, a w warunkach reakcji nie następowała izomeryzacja wiązania podwójnego. Za bardzo wartościowe uznaję wykazanie możliwości zastąpienia niereaktywnych w opracowanych warunkach reakcji bromków alkilowych odpowiednimi kwasami karboksylowymi i przeprowadzenie sprzęgania bromków winylowych w wariacie dekarboksylatywnym. W tym kontekście zastanawia mnie możliwość wykorzystania chiralnych pochodnych kwasu migdałowego w badanej reakcji. W oparciu o uzyskane wyniki oraz dodatkowe eksperymenty, Doktorant zaproponował mechanizm opracowanej reakcji, który przebiega w oparciu o trzy powiązane ze sobą cykle katalityczne.

W kolejnym rozdziale badań własnych Doktorant podjął się trudnego zadania jakim była selektywna funkcjonalizacja wewnętrznego wiązania podwójnego w otrzymanych alliloaminach. Wstępne eksperymenty koncentrujące się wokół prób realizacji reakcji hydroacylowania, hydroestryfikacji lub hydrocyjanowania alliloamin zakończyły się niepowodzeniem związanym z trudnościami z uzyskaniem pożądanego reaktywności lub z kontrolą regioselektywności procesu. W związku z tym Doktorant podjął się syntezy  $\beta$ -aminoketonów na drodze oksydatywnej funkcjonalizacji optycznie czynnych alliloamin w reakcji utlenienia Wackera. Warunki modelowej reakcji zostały zoptymalizowane, a w oparciu o opracowane podejście Doktorant przeprowadził reakcje z szeregiem różnych podstawionych alliloamin, w tym także alliloamin typu cynamonowego, otrzymując docelowe produkty z dobrymi bądź bardzo dobrymi wydajnościami. W ostatnim fragmencie swoich badań Autor wykazał możliwość przekształcenia otrzymanych pochodnych w związki posiadające aktywność biologiczną na drodze ciekawych transformacji.

Ostatnim fragmentem recenzowanej rozprawy do którego chciałbym się odnieść bardziej szczegółowo jest spis literatury cytowanej w pracy. Obejmuje on 413 pozycji





# Politechnika Łódzka

## Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

związanych z tematyką dysertacji, z których część cytuje więcej niż jeden odnośnik literaturowy. Ta część rozprawy została przygotowana z dużą starannością, jednakże w kilku przypadkach nie udało się uniknąć drobnych błędów edytorskich

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca jest rozbudowana jeżeli chodzi o materiał metodologiczny. Została napisana poprawnym językiem. W tekście pojawiają się nieliczne powtórzenia oraz określenia potoczne lub żargonowe. Szata graficzna rozprawy została przygotowana w sposób bardzo staranny. Omawiane zagadnienia precyzyjnie ilustrują odpowiednie schematy. Opracowane metody syntetyczne poszerzają naszą wiedzę z zakresu syntezy złożonych strukturalnie amin, alkoholi, a także karbaminianów. Przedstawiony materiał eksperymentalny jest bardzo obszerny. Zrealizowane prace syntetyczne nie ograniczają się wyłącznie do standardowych badań optymalizacyjnych oraz nad zakresem stosowalności metody, ale dotyczą zagadnień związanych z selektywnymi transformacjami uzyskanych połączeń oraz ich zastosowaniem w syntezie produktów naturalnych, związków biologicznie ważnych lub użytecznych bloków budulcowych. Wyrażam przekonanie, że cel pracy został osiągnięty, a przeprowadzone badania prezentują wysoki poziom naukowy i spełniają warunek oryginalności. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny. **W mojej opinii rozprawa doktorska Pan mgr Mateusz Garbacz spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim przez właściwą ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Dlatego też zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie o dopuszczenie Pana mgr. Mateusza Garbacza do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

Ponadto biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny przygotowanej rozprawy, logiczny i klarowny wywód, interesujące rozwiązania metodologiczne jakościowo bardzo dobry dorobek publikacyjny Doktoranta zgłaszam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr. Mateusza Garbacza przez Radę Naukową Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht



Instytut Chemii Organicznej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A-27  
Tel. 042 636 25 42; fax. 042 636 55 30; [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
NIP: 727 002 18 95; Regon: 000001583

