



ZESPÓŁ SYNTEZY ORGANICZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 WrocławProf. dr hab. Marcin Stępień
tel. +48 71 375 70 19
marcin.stepien@chem.uni.wroc.pl
mstepien.chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 2023-08-14

Recenzja rozprawy doktorskiej*Synthesis and photophysical properties of novel merocyanine dyes*

mgr. Kateryny Vygranenko

Przedłożona mi do oceny rozprawa mgr. Kateryny Vygranenko podsumowuje prace badawcze wykonane przez Kandydatkę na Instytucie Chemii Organicznej PAN pod opieką promotorską prof. dr. hab. Daniela T. Gryko. Rozprawa, przygotowana w języku angielskim, ma formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z Art. 187 ust. 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym, zwanej dalej „ustawą”. Na rozprawę składają się:

1. Informacje wstępne: strony tytułowe, podziękowania, spis treści, spis publikacji i streszczenia.
2. Przewodnik po rozprawie doktorskiej, który formułuje cel badawczy, podsumowuje dotychczasową literaturę przedmiotu badań i omawia badania własne opublikowane w artykułach naukowych. Przewodnik zawiera ponadto krótkie podsumowanie oraz bibliografię obejmującą 121 pozycji.
3. Prace opublikowane obejmujące jeden artykuł przeglądowy (*Chem. Soc. Rev.*) i trzy artykuły oryginalne, które ukazały się w *Chem. Comm.* (dwie prace) oraz *Chem. Eur. J.* Ten ostatni artykuł załączony jest w formie zaakceptowanej przez wydawnictwo (obecnie opublikowany jako 10.1002/chem.202300979). Do prac oryginalnych załączone są również materiały uzupełniające (Supplementary Information), zawierające m.in. szczegółowe procedury syntetyczne i dane analityczne.
4. Pisemne deklaracje współautorów określające zakres ich wkładu w powstanie artykułów składających się na rozprawę (Tabela 1).

Rozprawa doktorska podjęła wyzwanie poszerzenia wiedzy dotyczącej możliwości syntezy oraz właściwości optycznych pochodnych i analogów rodoli, z perspektywą ich zastosowania w mikroskopii STED oraz obrazowaniu komórkowym. Pierwszy etap badań skupił się na opracowaniu procesu syntezy nowych rodoli zawierających fragment sulfonowy. Ten cel osiągnięto w trzech etapach poprzez przekształcenie odpowiednich rodamin w rodole z ugrupowaniem dimetyloaminowym zastąpionym atomem tlenu. Wytworzone w ten sposób rodole sulfonowe wykazały obiecujące właściwości optyczne oraz fotostabilność, co pozwoliło na zastosowanie ich w obrazowaniu mitochondriów.

Kolejnym celem było opracowanie metody syntezy rodoli z kumaryn, opierającej się na reakcji Knoevenagela. Reakcja ta została przeprowadzona w oryginalny, zaproponowany przez Autorkę sposób, która wykorzystała ester laktonowy jako źródło grupy karbonylowej. Trzecim znaczącym osiągnięciem Autorki było znalezienie prostej i efektywnej metody syntezy rodoli

poprzez reakcję Friedela-Craftsa oraz aromatyczne podstawienie nukleofilowe. To podejście pozwoliło na uzyskanie rzadkich π -rozszerzonych rodoli, w tym również struktur z dodatkowym pierścieniem benzenowym od strony aminowej, posiadających unikalne właściwości optyczne.

Tabela 1. Deklarowane udziały autorskie w artykułach składających się na rozprawę.

Wkład autorski		Artykuły			
Instytucja	Autor	<i>Chem. Soc. Rev.</i> 2019	<i>Chem. Comm.</i> 2021	<i>Chem. Comm.</i> 2022	<i>Chem. Eur. J.</i> 2023
IChO PAN	K. V. Vygranenko	LR	KSAR	KSAR	KSAR
	D. T. Gryko	R	KAR	KAR	KAR
	D. Gryko	AR			
	Y. Poronik	KR	SAR	KSAR	
	O. Vakuliuk			R	R
	B. Koszarna				O
IBD PAN	A. Szewczyk		MA		
	A. Wrzosek		MA		
CEISAM	M. H. E. Bousquet			TA	
	D. Jacquemin			TA	
U. Parma	B. Bardi				OTAR
	F. Terenzani				OTAR
	A. Painelli				TAR
UW	Ł. Dobrzycki				XA

Oznaczenia udziałów: L – przegląd literatury, K – opracowanie koncepcji, S – synteza, A – analiza, interpretacja i dyskusja wyników, R – redakcja manuskryptu (tekst/grafika), M – mikroskopia, T – teoria, O – spektroskopia optyczna, X – rentgenografia strukturalna.

Po zapoznaniu się z całością rozprawy stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w Art. 187 ustawy:

- Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie nauki chemiczne.** Świadczy o tym doskonałe opracowanie literatury przedmiotu w stanowiącym część zbioru artykule przeglądowym (148 cytowanych pozycji), jak również omówienie literatury zawarte w przewodniku po rozprawie. Warto zauważyć, że artykuł przeglądowy jest chronologicznie pierwszą pracą w zbiorze, co wskazuje, że Kandydatka dokonała bardzo szczegółowego przeglądu literatury na wczesnym etapie swoich studiów.
- Rozprawa wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Kandydatkę.** Artykuły składające się na zbiór są opracowaniami wieloautorskimi, co jest typowe w naukach chemicznych. Udział pozostałych autorów, opisany dostatecznie szczegółowo w ich oświadczeniach, jest uzasadniony względami merytorycznymi i organizacyjnymi. Wkład współautorów obejmuje (a) opiekę promotorską, (b) udział doświadczonych członków zespołu badawczego w rozwijaniu koncepcji badawczych i opracowaniu wyników oraz (c) współpracy zewnętrzne w zakresie mikroskopii konfokalnej, spektroskopii optycznej, oraz obliczeń struktury elektronowej. Autorka miała wiodący wkład w prace syntetyczne i opracowanie wyników we wszystkich artykułach oryginalnych, co we wszystkich przypadkach zapewniło jej pierwsze miejsce na liście autorów. W pracy CEJ 2023, status pierwszego autora jest dzielony z dr Brunellą Bardi, której zadania badawcze były rozłączne z zadaniami Kandydatki. Powyższe dane, jak również współautorstwo dwóch innych, niewłączonych do zbioru artykułów oryginalnych, wskazują dodatkowo, że Autorka

potrafi efektywnie prowadzić badania we współpracy (również międzynarodowej), co jest nieodzowną umiejętnością we współczesnej nauce.

3. **Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.** Przedłożony materiał badawczy jest nowatorski, dostatecznie obszerny i opracowany zgodnie ze współczesnymi standardami, w sposób niebudzący merytorycznych wątpliwości. Trzy artykuły oryginalne składające się na zbiór, zawierają istotne naukowo wyniki w obszarze syntezy, spektroskopii, teorii i zastosowań chromoforów organicznych. Wszystkie prace zostały zrecenzowane przez niezależnych ekspertów i opublikowane w wiodących czasopiśmie chemicznych o profilu ogólnym. Mimo relatywnie niedawnej publikacji, omawiane artykuły są już cytowane (CrossRef: CSR 2019, 66 cytowań; CC 2021, 5 cytowań; CC 2022, 4 cytowania). Materiały uzupełniające załączone do artykułów oryginalnych są wzorowo opracowane i stawiają w bardzo dobrym świetle warsztat eksperymentalny Kandydatki.

Powyższe dane wskazują w mojej ocenie jednoznacznie, że przedłożona rozprawa wypełnia wszystkie ustawowe wymogi i tym samym może stać się podstawą nadania stopnia naukowego doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Dlatego z przekonaniem **rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej PAN dopuszczenie Pani mgr Kateryny Vygranenko do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

Zarówno poziom naukowy badań, jak i jakość opracowania wyników oraz ranga ich upowszechnienia są bardzo wysokie. Należy podkreślić, że rozwinięta przez autorkę chemia, choć oparta jest na klasycznych, znanych od XIX wieku motywach, zawiera istotny element nowości zarówno w zakresie struktury chromoforów π -elektronowych jak i metod syntezy organicznej. Prowadzone badania miały dobrze umotywowany cel praktyczny, a potencjalna użyteczność otrzymanych barwników została udokumentowana w przeprowadzonych we współpracy badaniach mikroskopowych i spektroskopowych. Na zbiór składają się dwa artykuły w *Chemical Communications* i jeden w *Chem. Eur. J.*, wiodących czasopiśmie o tematyce ogólnej, a poziom redakcyjny wszystkich opublikowanych artykułów jest ponadstandardowo wysoki. Mając na uwadze te wszystkie osiągnięcia, zachęcam Radę Naukową IChO PAN do rozważenia możliwości wyróżnienia przedmiotowej rozprawy zgodnie z wewnętrznymi kryteriami wyróżnień stosowanymi przez Instytut.