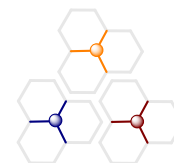




prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



1

Kraków, 29/06/2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny H. Marek-Urban  
z tytułem *Efektywne trypletowe fotouczulacze oparte na strukturach  
związków boracyklicznych jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w  
katalizie i fotoinaktywacji mikroorganizmów***

Wykorzystanie energii słonecznej stanowi istotny aspekt pracy badawczej balansującej na pograniczu wielu dziedzin nauki. Z całą pewnością kluczowym aspektem tego szerokiego zainteresowania tym typem energii jest jej powszechność i w zasadzie nieograniczony do niej dostęp. Niezwykle istotne jest poznanie sposobu w jaki określona substancja oddziałuje z właściwym dla siebie zakresem spektrum światła. Dokładne poznanie tej interakcji pozwala na odpowiednie projektowanie wymaganych szkieletów, a także daje możliwość dostrojenia chromoforów zarówno nieorganicznych, jak i organicznych do odpowiedniej długości fali zakresu UV-Vis-NIR. Każdy z tych zakresów wpisuje się w różnorakie możliwości aplikacyjne, co stanowi niezwykle silny motywator do działania choć badania podstawowe jak zawsze stanowią podstawę, na której budowane są potencjalne dalsze prace nad możliwym zastosowaniem. Właśnie tego typu zagadnienia stały się głównym nurtem pracy Pani mgr Pauliny H. Marek-Urban, która postanowiła zmierzyć się z wielowątkowością prac, które wymagają bardzo dobrego opanowania aparatu syntetycznego popartego dodatkowo sprawnym poruszaniem się w metodologii analitycznej, bazującej na szeroko definiowanych spektroskopiiach tworząc niezwykle wymagające pole działalności badawczej. Z własnego doświadczenia muszę powiedzieć, że to bardzo wdzięczny temat do pracy, który, poza efektowną ferią barw, która pojawia się w codziennej pracy, potrafi odplącić się nietuzinkowymi właściwościami i zaskakującymi obserwacjami, choć należy również podkreślić, że może zaprowadzić do spektakularnej porażki, co nie jest też sytuacją rzadką. Wszystkie te aspekty stały się udziałem Pani mgr Marek-Urban, która definiuje swoje badania dość szeroko określając główny motyw strukturalny wykorzystywany w swoich pracach jako pochodne boracykliczne w wariacie spiranowym. To bardzo szeroko zdefiniowany temat, choć można zakładać, że utworzenie formy cyklicznej z wbudowanym w szkielet jonem boru powoduje powstawanie bardzo szczególnych struktur często pozwalających na otrzymanie pochodnych z 4n elektronami  $\pi$ , a tym samym prowadząc do antyaromatyczności. Zresztą nieobsadzony orbital p jonu boru jest niezwykle kluczowy pod wieloma względami i pozwala na tworzenie efektywnych chromoforów, a co istotniejsze również luminoformów żeby





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



choćby wspomnieć wykorzystywany przez Autorkę w swoich pracach szkielet BODIPY - jeden z powszechniej stosowanych fluoroforów umożliwiających zmiany długości fali przy których następuje absorpcja i/lub emisja.

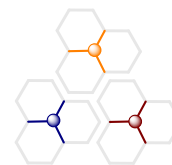
Konstrukcja przedstawionej do oceny pracy doktorskiej jest klasyczna i składają się na nią 4 rozdziały, które w sposób przekonujący przedstawiają skomplikowane zagadnienia konstrukcji i zrozumienia zachowania obserwowanego dla precyzyjnie zaplanowanych i efektywnie otrzymanych pochodnych modyfikowanych poprzez tworzenie szkieletów boraspiranowych. W części wstępnej (str. 19-39) Autorka przedstawia zestaw informacji literaturowych poświęcone wykorzystaniu tlenu w aktywacji procesów syntezy i dezaktywacji biologicznej, np. z wykorzystaniem tlenu singletowego/trypoletowego. W sposób przystępny a co ważniejsze precyzyjny przedstawia również Autorka ścieżki konstrukcji efektywnych chromoforów/fluoroforów i ich wykorzystaniu głównie w odniesieniu do aspektów biologicznych. To zrozumiały wybór ze względu na specyfikę pracy prowadzonej w ramach doktoratu. Przyznam, że przeczytałem tę część z dużą przyjemnością ze względu na bardzo selektywne potraktowanie zagadnień w niej zawartych. Widać wyraźnie pewną myśl przewodnią, która przyświeca Autorce. Bardzo precyzyjny dobór przedstawianych składowych części teoretycznej jest kluczowy dla odpowiedniego przygotowania czytelnika do zawartości merytorycznej rozprawy, a po jej lekturze jestem całkowicie przekonany co do właściwej dojrzałości naukowej Doktorantki, która w znakomity sposób przygotowuje grunt do oceny Jej wyników.

W kolejnej części (Rozdział 2, str. 40, *Badania własne*) na kolejnych 116 stronach Autorka omawia wyniki swojej pracy. Ta część została wyraźnie podzielona na cztery składowe w zależności od wykorzystywanego motywu strukturalnego choć należy podkreślić przewijający się motyw spiranowy we wszystkich badanych szkieletach, co stanowi istotne spoiwo przedstawianych badań. Same motywy spiranowe są niezwykle intrygującymi strukturami choć w ostatnim czasie nieco zapomnianymi. W pierwszej części Autorka koncentruje swoją uwagę na konstrukcji potencjalnych fotouczulaczy wolnych od metali ciężkich w swojej budowie. Jako baza do odpowiedniej konstrukcji posłużyły mostkowane pochodne diarylowe: eter fenylowy, tioeter fenylowy, *N*-metylo-difenyloamina, difenylometan czy tlenek trifenylfosforyny. W wyniku przeprowadzonych przemian chemicznych uzyskane zostały grupa pochodne przedstawionych na Schemacie 14 (strona 42). Szczegółowa analiza właściwości uzyskanych w tej części pochodnych nie pozostawia wątpliwości. Jedyny niepokój pojawił się w odniesieniu do ich zachowania przedstawianego na stronie 46 (7 linia od dołu strony, 3 pod tabelą). Autorka wspomina tam o możliwości porównania kwasów heterocyklicznych **S-OH**, **O-OH** oraz **NMe-OH** biorąc pod uwagę ich





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



aromatyczność/antyaromatyczność z ich odpowiednikami bez dostępnych wolnych par elektronowych na łącznikach heteroatomowych. Doktorantka wspomina o formalnie antyaromatycznych kwasach spełniających regułę  $2n+2$  (stronie 46, 7 linia od dołu strony, 3 pod tabelą). Przyznam, że nie do końca rozumiem stosowanie tego kryterium. Nawiązuje ono do reguł Wade'a wprowadzonych w latach 70 poprzedniego stulecia jednak do opisu zachowania sferycznych boranów i opisu ich charakteru. Samo zdefiniowanie aromatyczności/antyaromatyczności pozostaje dość kłopotliwym zagadnieniem niezwykle intensywnie dyskutowanym w ostatnim czasie. Bardzo proszę Doktorantkę o przedstawienie swojego opisu w trakcie obrony, gdyż jeżeli powyższa formuła odnosi się do liczby elektronów  $\pi$  w otrzymanych związkach to niestety powstaje zasadnicza różnica jeżeli do wzoru wprowadzimy 'n' jako naturalną liczbę parzystą (0, 2, 4, 6 itd.) co prowadzi do charakteru aromatycznego, odpowiednio 2 (np. w kationie cyklopetadienowym), 6 (jak w benzenie), 10 (naftalen) 14 (antracen) itd., natomiast zmiana na liczbę nieparzystą (1, 3, 5 itd.) pozwala na uzyskanie pochodnych antyaromatycznych, odpowiednio 4 (cyclobutadien), 8 (cyclooktateraen), 12 ([12]annulen) itd. Zresztą jeżeli przyjrzeć się uzyskanym związkom to owszem dla **CH<sub>2</sub>-OH**, **SO<sub>2</sub>-OH** czy **PO-OH** dostępne jest 12 elektronów  $\pi$  jednak dominować tam będą efekty lokalnej diatropowości obu składowych fenyleneowych. Trzy pozostałe kwasy **O-OH**, **S-OH** czy **NMe-OH** są formalnie globalnie aromatyczne biorąc pod uwagę dostępność wolnych par elektronowych na heteroatomie (podobnie jak dibenzofuran, dibenzotiofen czy karbazol). W każdym z tych układów dostępna jest 14 elektronowa ścieżka delokalizacji, choć nieco zaburzona przez obecność atomu boru. Zresztą można zapewne to też zauważyć w strukturach krystalicznych. które w dalszej części pracy stanowiły punkt wyjścia do tworzenia docelowych pochodnych o budowie spiranowej uzyskanych w wyniku przemiany uzyskanych kwasów borinowych z bidentnym ligandem organicznym (Schemat 16, 48). Połączenie 6 kwasów i 5 ligandów prowadzi do uzyskania szerokiego wachlarza połączeń, które w sposób znaczący wpływa na obserwowane właściwości. Jak wspomniałem wcześniej Autorka znaczącą część pracy poświęca analizie danych rentgenostrukturalnych co muszę przyznać pomimo znacznego postępu technologicznego w tej dziedzinie wciąż stanowi spore wyzwanie. Szkoda, że przy takiej ilości uzyskanych struktur Autorka nie pokusiła się o udostępnienie plików cif lub numerów CCDC dla chociaż opublikowanych struktur. Otrzymane pochodne zostały przetestowane przez Autorkę w kierunku aktywacji reakcji przemiany kwasy furanokarboksylowego pod wpływem przemian fotochemicznych. W wyniku prowadzonych reakcji testowych określone zostały parametry pozwalające na wykorzystanie uzyskanych pochodnych w prowadzonych reakcjach. Zaintrygowały mnie dane przedstawione na Rysunku 38 (strona 97) obrazujące stabilność fotocuczulaczy wykorzystanych w testach. Wyraźnie można tam zauważyć zwiększoną fotostabilność pochodnej **POPh-S**. Chciałbym zapytać z





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



4

czego ona może wynikać? Zastanawia mnie także sam mechanizm obserwowanej degradacji, który zgodnie z komentarzem Autorki „(...) jest najprawdopodobniej związany z zachodzeniem reakcji pomiędzy kompleksem a generowanymi przez nie ROS.” (strona 96).

W kolejnej części Autorka poszerza swoje badania nad uzyskaniem pochodnych bazujących na dwóch atomach boru tworzących diboraantracen łącząc je z jednym ze zwoich ligandów N,O. W wyniku przedstawionej przemiany uzyskana została pochodna, która posiada dwa centra asymetrii zlokalizowane na atomach boru (str. 99-105). To bardzo interesujące pochodne szczególnie z perspektywy tworzącej się stereochemii. Na stronie 105 Autorka wspomina o różnicach w krystalizacji w zależności od rozpuszczalnika gdzie w jednej ze struktur pojawia się mieszanina racemiczna zaś w drugiej pochodna mezo. Z czego ta różnica może wynikać? Czy można to również traktować jako drogę na wzbogacenie lub wręcz oddzielenie mieszaniny racemicznej od związku mezo? Zaintrygował mnie również pierwszy akapit na stronie 106. Wspomina tam Autorka o możliwości racemizacji poprzez zerwanie wiązania we fragmencie boracyklicznym, co pozwala na zmianę konfiguracji. Jednak nie wspomina o które z wiązań chodzi. Czy jest możliwość rozdzielania tych pochodnych na kolumnie chiralnej czy też wspomniana potencjalna racemizacja uniemożliwia taką analizę? Względnie wysokie wartości wydajności kwantowej (Tabela 13, strona 108) pozwalają na sprawdzenie efektywności CPL jednak konieczne jest uzyskanie związków czystych enancjomerycznie. Bardzo proszę o kilka słów komentarza na ten temat w trakcie publicznej obrony.

W ostatniej części Autorka koncentruje się na uzyskaniu szkieletów o konstrukcji spiranowej bazujących na szeroko badanym fluoroforze jakim jest BODIPY. Również tutaj podejście syntetyczne opiera się na konwersji uzyskanych na początkowym etapie pracy kwasów borinowych i motywem pirolowym dając ostatecznie bora-spiranowe pochodne. Tutaj również można zauważyć systematyczność dzięki której powstała grupa chromoforów/fluoroforów o różnym charakterze, również rozpuszczalnych w wodzie. Co niezwykle istotne właściwości spektroskopowe zarejestrowane dla docelowych struktur nie odbiegają znacząco od samego BODIPY dzięki czemu mogły być testowane w odniesieniu do fotouczulania oraz fotoinaktywacji mikroorganizmów. Wszystkie te eksperymenty ostatecznie pozwoliły stwierdzić efektywność otrzymanych pochodnych w procesach aktywowanych światłem. Tutaj również zostały przeprowadzone testy fotostabilności podsumowane w Tabeli 16 (strona 137). W odniesieniu do tych obserwacji chciałbym zapytać z czego może wynikać znacząca różnica w stabilności pomiędzy poszczególnymi kolumnami? Widać wyraźne jej obniżenie przy przejściu od układów **BDP** do **BDP-Cat** a szczególnie dla **BDP-Zw**. Właściwości otrzymanych szkieletów zostały szczegółowo zbadane z bardzo szerokim wykorzystaniem





analizy rentgenostrukturalnej. W tabelach z danymi krystalograficznymi można zauważyć kilka odstępstw od przyjętych norm. Widać to szczególnie dla kryształów **NMe-BFP-I** i **NMe-BDP-Cat** gdzie na mapie różnicowej pozostały maksima 2.73 oraz 1.97 e Å<sup>-3</sup>, odpowiednio. Ma to swoje przełożenie na parametr GooF, który jest powyżej 1.3 w obu przypadkach. W którym miejscu były obecne te maksima? Czy było to obok głównego motywu czy w otoczeniu atomu(ów) ciężkich?

W rozdziale 3 zawarte są wszystkie niezbędne procedury syntetyczne i dane analityczne pozwalające na odtworzenie przeprowadzonych eksperymentów. Wszystkie związki zostały odpowiednio scharakteryzowane a ich jakość nie budzi zastrzeżeń szczególnie po analizie załączonych do pracy widm (rozdział 3.7, str. 242). Pracę zamyka rozdział 4 z cytowaną literaturą, na którą składa się 160 pozycji, co biorąc pod uwagę ilość badań prowadzonych nad pochodnymi boracyklicznymi nie jest wynikiem imponującym, ale z całą pewnością zadowalającym szczególnie, że Autorka ściśle selekcjonowała przedstawiane przykłady. Tekst rozprawy jest przygotowany poprawnie, choć Autorka nie ustrzegła się niewielkich niedociągnięć i z obowiązku recenzjeckiego pozwolę sobie wymienić poniżej te istotniejsze:

- Na stronie 28, linia 7-8 od dołu strony: (...) *stan wzbudzony może ulegać deekscytacji na drodze* (...) – wydaje się bardziej zasadnym użycie określenia ‘depopulacji stanu wzbudzonego’ co w definicji aktywności optycznej stanowi sumę procesów radiacyjnych ( $k_r$ ) i nieradiacyjnych ( $k_{nr}$ ) zachodzących w trakcie wzbudzenia. Przyznam, że określenie ‘deekscytacja’ bardziej kojarzy mi się z przemianami jądrowymi.
- Strona 33 (linia 4 od góry) – ‘(...) *wprowadzenie w pozycji 8 (meso)*(...)’ Stosowanie w języku polskim bezdźwięcznej jest niepoprawne. Tutaj jednak powinniśmy napisać ‘*mezo*’. To samo określenie pojawia się również na stronach 34, 119,
- Na stronie 43 Autorka podaje (linia 12 od dołu strony): ‘*Jak wykazano reakcje z BCl<sub>2</sub>N(i-Pr)<sub>2</sub> charakteryzują się większą selektywnością.*’ Niestety nie doszukałem się informacji względem czego jest ta większa selektywność wyznaczana/określana.
- Na tej samej stronie, 3 akapit: (...) *zostały zsyntezowałam według*(...)
- strona 99: ‘*9,10-diboraantacen*’.

W samej pracy brakuje też jasno zdefiniowanego celu, który przyświecał prowadzonym eksperymentom. Oczywiście można doszukać się pewnych nawiązań do motywacji w trakcie lektury, ale nie zostały one jednoznacznie przedstawione. Pomimo tych drobnych niedociągnięć muszę powiedzieć, że z lektury przedstawionej do oceny pracy wyłania się obraz niezwykle doświadczonego badacza, a pani mgr Paulina H. Marek-Urban przedstawiła szereg niezwykle intrygujących obserwacji, które były możliwe dzięki precyzyjnemu zaplanowaniu i otrzymaniu szkieletów boracyklicznych o strukturze spiranowej. Przyznam, że





prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



6

jestem pod wrażeniem zaprezentowanego materiału choć nie do końca jestem w stanie zrozumieć korelację pomiędzy analizą otrzymanych pochodnych w cieple stałym a prowadzeniem testów aktywacyjnych (część 1) czy inaktywacyjnych (część 3) w roztworach. Być może wymaga to nieco precyzyjniejszych konkluzji, których konstrukcja pozostawia pewien niedosyt. Wszak w tytule zawarta jest informacja o materiałach o potencjalnym zastosowaniu w katalizie jednak zestaw danych strukturalnych wywodzących się z analizy w cieple stałym nie do końca ma jasne przełożenie na prace w roztworze. W pracy zabrakło, przynajmniej w mojej ocenie informacji o dorobku naukowym Kandydatki, który, co należy podkreślić jest niebagatelny, a składa się na niego ponad 20 publikacji naukowych w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym, co na etap zamknięcia doktoratu jest wynikiem wręcz imponującym. Ponadto p. Marek-Urban aktywnie brała udział w realizacji kilku projektów badawczych, a części z nich była również Kierownikiem nawiązując współpracę międzynarodową. To bardzo istotny element rozwoju naukowego i jestem absolutnie przekonany, że wspomniane kontakty zaowocują w niedalekiej przyszłości.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera niezwykle interesujący materiał poznawczy, który twórczo rozwija dziedzinę dodając do niej szereg nietrywialnych obserwacji z pośród których za najciekawsze uznać należy powstawanie pochodnych z dwoma centrami asymetrii i określenie możliwości ich wzajemnych przemian. Wszelkie moje uwagi czy komentarze podyktowane są bądź to ciekawością naukową bądź obowiązkiem recenzenckim, który nakłada określone rygory. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska autorstwa mgr Pauliny H. Marek-Urban spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r., ale również w sposób zadowalający podąża za standardami zwyczajowymi i wnoszę do wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr Pauliny H. Marek-Urban do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań, ich skrupulatność i bardzo głębokie zrozumienie szeregu aspektów strukturalnych w obrębie precyzyjnie zaplanowanych i otrzymanych materiałów hybrydowych łączących dwie lub 3 podjednostki organiczne poprzez element *bora*-spiranowy wnoszę o wyróżnienie pracy. Praca w sposób niezaprzeczalny poszerza pojmowanie zachowania pochodnych *bora*-spiranowych w odniesieniu do rejestrowanych zachowań emisyjnych zarówno w roztworze, jak i cieple stałym. Na szczególne podkreślenie zasługuje zbudowanie bazy pochodnych, których właściwości emisyjne w fazie skondensowanej były uzależnione od obserwowanych zmian







prof. dr hab. Miłosz Pawlicki  
Zespół Funkcjonalnych Materiałów Organicznych  
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 2452  
email: [pawlicki@chemia.uj.edu.pl](mailto:pawlicki@chemia.uj.edu.pl)  
www: <http://mjplab.org/>



7

morfologicznych w analizowanych kryształach. To niezwykle interesujące obserwacje i rozwojowe zagadnienie szczególnie w kontekście optymalizacji właściwości emisyjnych, wciąż kluczowych w naszym codziennym życiu. Już te obserwacje pozwalają na wyróżnienie przedmiotowej rozprawy, ale sama praca porusza także szereg innych aspektów w tym określenie możliwości wykorzystania uzyskanych chromoforów/fluoroforów jako inicjatory w syntezie fotochemicznej lub też dezaktywatory mikroorganizmów w testach biologicznych.

W świetle powyższego wnioskuję do wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Pauliny H. Marek-Urban.

Kraków, 29/06/2023

Miłosz Pawlicki

