



Przewodniczący Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne
Prof. Artur Michalak
Uniwersytet Jagielloński
Kraków

Warszawa 3. stycznia 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pawła Pakulskiego

Polydioxothiadiazoles: new platform for true molecular multivalency

Rozprawa doktorska Pana Pawła Pakulskiego wpisuje się w bardzo popularną w skali globalnej tematykę organicznych barwników funkcjonalnych. W tematyce tej w ostatnim okresie dokonano wielu wspaniałych odkryć. Wśród wielu wartych uwagi celów badawczych w obrębie tej tematyki, na wyróżnienie zasługuje poszukiwanie związków bardzo ubogich oraz bardzo bogatych w elektrony. Potencjalnie mogą one znaleźć zastosowania zarówno w optoelektronice organicznej jak i obrazowaniu fluorescencyjnym. W ostatnim czasie szczególnie popularny stal się nurt tzw. przełączników molekularnych (nagroda Nobla w 2016 roku). Chemicy i fizycy analizują cząsteczki organiczne, które ulegają odwracalnej zmianie struktury, a tym samym właściwości, pod wpływem różnych czynników (np. światła czy też ładunku elektrycznego). Przełączniki molekularne mogą znaleźć zastosowanie w obrębie szeroko pojętych nowoczesnych technologii, a w szczególności jako materiały fotochromowe w okularach przeciwsłonecznych czy też w zapisie informacji. W kontekście żywiolowego rozwoju tej tematyki wybór tematu pracy doktorskiej dokonany przez doktoranta uważam za słuszny.

Recenzowana praca doktorska w ogólności dotyczy przełączników molekularnych a w szczególności bardzo ubogich w elektrony związków organicznych zawierających ugrupowania dioksotiadiazolu. Już sam tiadiazol jest bardzo ubogich w elektrony i jest używany w chemii barwników funkcjonalnych w tej roli. Można rozpoznać ten fragment strukturalny we wzorach wielu barwników używanych jako niefullerenowe akceptory w badaniach dotyczących fotowoltaiki organicznej (np. w cząsteczce słynnego półprzewodnika organicznego Y6). Oczywiście jest, że po dodaniu dwóch wiązań podwójnych siarka-tlen do cząsteczki tiadiazolu, heterocykl staje się jeszcze bardziej ubogi w elektrony.



Celem niniejszej rozprawy było opracowanie metody syntetycznej prowadzącej do cząsteczki organicznej składającej się z trzech sprzężonych jednostek dioksotiadiazolu i wszechstronne zbadanie właściwości tego związku.

Forma rozprawy doktorskiej jest na tyle nieklasyczna, że wymaga komentarza. Praca ta składa się z tzw. przewodnika, kopii jednego artykułu przeglądowego opublikowanego w 2021 oraz kopii pracy wysłanej do czasopisma ale w momencie składania rozprawy doktorskiej (ani też w chwili zakończenia pisania tej recenzji – 03.01.2024), nigdzie nie zaakceptowanej do druku. Manuskrypt ten został złożony do *ChemRxiv* co jest zgodne z nowoczesnymi trendami, ale niekoniecznie spełnia następujący zapis ustawowy (Artykuł 187/3): „Rozprawę dokorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.” Kolejna wątpliwość jest następująca: czy jedna publikacja oryginalna to „zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych”? Nasuwa się pytanie dlaczego mgr Pakulski nie poczekał kilka miesięcy na zaakceptowanie do druku tego manuskryptu, usuwając w ten sposób część wątpliwości prawnych. Podsumowując, poddaję te zagadnienia pod uwagę Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego

Część wstępna przewodnika (strony 12-21) jest napisana dobrze, daje ona obraz zagadnień, które autor uznał za najważniejsze z punktu widzenia tematyki samej pracy tzn. materiałów molekularnych, przełączników molekularnych oraz pochodnych dioksotiadiazoli. Artykuł przeglądowy (*Molecules*, 2021, 26, 4873) jest również dobrze napisany. Wydaje się, że jest to pierwszy przegląd poświęcony wyłącznie tym cząsteczkom. Poprzednio opis dioksotiadiazoli był zawarty, jako podrozdział, w pracach dotyczących tiadiazoli. Artykuł zawiera zarówno aspekty syntetyczne jak i fizykochemiczne. Dowiadujemy się m.in., że wiele pochodnych dioksotiadiazolu o π -rozszerzonym chromoforze jest znanych. Autor opisuje też reaktywność co jest w sumie kluczowe. Pochodne tiadiazolu niezawierające π -rozszerzenia są bardzo reaktywne reagując z nukleofilami takimi jak metanol spontanicznie i odwracalnie.

Główne pytanie stawiane przez autora jest następujące: co się stanie gdy umieścimy dwie lub trzy jednostki dioksotiadiazolu w obrębie jednej małej cząsteczki organicznej. Kluczowe są więc tu zarówno synteza oraz badania fizykochemiczne. Synteza pozornie jest prosta bo jednoetapowa i polega na kondensacji heksaketocykloheksanu z sulfamidem). Doktorant musiał jednak rozwiązać kilka problemów aby móc otrzymywać finalny produkt (nazwany w skrócie **tripak**) z akceptowalną wydajnością. Otrzymany związek heterocykliczny jest bardzo intrygujący. Przed wszystkim warto zauważyć, że cząsteczka ta w wyniku reakcji powstaje jako stabilna forma zredukowana. Jest to sól -



cząsteczka barwnika jest dianionem a przeciwjonem jest kation tetrafenylfosfoniowy. Samo to świadczy o tym jak potężnym akceptorem elektronów jest **tripak**.

Okazało się, że cząsteczka **tripaku** wykazuje zdolność do istnienia we w miarę stabilnych pięciu formach, z których każda posiada swój zestaw właściwości. Niezależnie od bardzo stabilnej formy dianionowej technikami elektrochemicznymi można uzyskać dowody na istnienie pięciu dodatkowych form, neutralnej, monoanionu, trianionu, tetranionu i heksaanionu. Istnieją cząsteczki, które wykazują elektrochemiczną, odwracalną redukcję wielostopniową. Przykładem mogą być oligoimidy opublikowane przez prof. Stępnia (*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 11390–11398). Jednak to nie jest to samo co możliwość uzyskania ich metodami chemicznymi w miligramowych ilościach. Głównym problemem było niewątpliwie chemiczne otrzymanie wszystkich możliwych form zredukowanych i utlenionych. Dobranie różnych reduktorów i utleniaczy tak by powstał tylko jeden produkt było w tym przypadku zadaniem mocno niebanalnym. Kolejnym etapem pracy doktorskiej była wszechstronna charakteryzacja tych wszystkich związków. Zostały użyte następujące techniki: NMR, EPR, IR, UV-Vis, woltametria cykliczna, spektroelektrochemia, metody krystalograficzne (w tym PXRD) i obliczenia DFT. Pozwoliło to na stworzenie porządnego manuskryptu, który we wszechstronny sposób opisuje właściwości fizykochemiczne nowego akceptora elektronów. Ta charakteryzacja pozwoliła doktorantowi na określenie, które z form mają charakter rodnikowy, które natomiast są układami zamkniętopowłokowymi. Bardzo ciekawe rozważania dotyczą też (anty)aromatyczności. Doktorant zauważył kilka wyjątkowych cech, wśród których warto wymienić następującą: reakcje redoks z udziałem **tripaku** przebiegają na przestrzeni aż ok. 3 V.

Jak pisze autor niektóre formy **tripaku** są silnymi reduktorami. Warto jednak tu dodać, że fakt bycia reduktorem przez formę zredukowaną dla ubogich w elektrony barwników organicznych jest raczej logiczny. Nietypowym jest natomiast to, że formy te można łatwo otrzymać a tym samym potencjalnie użyć w roli reduktorów. Autor niestety nie opisał reaktywności chemicznej dla **tripaku**. Ma to kluczowe znaczenie ponieważ przyszłe zastosowania tego związku w niektórych badaniach/aplikacjach będą zależne od tego czy nie będzie on zbyt reaktywny.

Podsumowując, zgadzam się z autorem, że ta nieznaną wcześniej cząsteczka jest bardzo obiecująca zarówno w ogólności jak i konkretnie jako przełącznik, który będzie ulegał przełączeniu pod wpływem przyłożonego napięcia.

W przewodniku po pracy doktorskiej jest też fragment zawierający informację o związku nazwanym **dipak**, który jest produktem kondensacji dwóch cząsteczek sulfoamidu z jedną cząsteczką heksaketocykloheksanu. Jest to bardzo ciekawa obserwacja, którą doktorant zamierza rozwinąć w swojej przyszłej pracy eksperymentalnej (grant PRELUDIUM).



W opisie i w złożonym do czasopisma manuskrypcie zauważyłem następujące błędy:

Opis syntetyczny w manuskrypcie nie zawiera informacji, że w wyniku reakcji powstaje drugi produkt z porównywalną wydajnością. Jest to opisane z części eksperymentalnej ale to nie wystarcza. Mniej uważny czytelnik mógłby odnieść wrażenie, że jedynym produktem, który można wyizolować z mieszaniny reakcyjnej jest tripak. Dodatkowo sam schemat reakcji jest niekompletny, nie zawiera ani wydajności ani pełnych wzorów strukturalnych produktów tzn. anionu i kationu Ph_4P^+ .

Wydajność podana w przewodniku (ponad 50%, strona 37) ma się nijak do wydajności w części eksperymentalnej manuskryptu P2 (30 %).

Opis fluorescencji jest również taki sobie. Twierdzenie, że dany barwnik może być użyteczny w obrazowaniu fluorescencyjnym w sytuacji gdy jego wydajność kwantowa fluorescencji wynosi zaledwie 2% jest naciągane. Dodatkowo przesunięcie Stokesa z definicji podaje się w cm^{-1} a nie w nm (Valeur, Barberan-Santos, *Molecular fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, 2012).

Szkoda również, że ani w przewodniku ani w „publikacji” autor nie pokusił się, o szersze porównanie kluczowych właściwości tripaku z innymi cząsteczkami ubogimi w elektrony. Moim zdaniem ten element artykułu naukowego jest bardzo ważny. Oczekuję, że doktorant w trakcie obrony (niezależnie od ustosunkowania się do innych uwag krytycznych) zaprezentuje takie porównanie, a w szczególności porównanie potencjałów redukcji oraz występowania w literaturze związków ubogich w elektrony w stabilnej formie zredukowanej (dianionu).

Poważne wątpliwości budzi też nazewnictwo. Użycie przedrostka „poli” w sytuacji gdy użyte są 2 lub 3 jednostki strukturalne nie jest prawidłowe, autor rozprawy powinien raczej użyć przedrostka „oligo”.

W przypadku tej rozprawy doktorskiej pojawia się pytanie o udział współautorów. Okazuje się, że wkład mgr. Pakulskiego wynosi tylko 45%. Jest to akceptowalne w tak interdyscyplinarnych pracach jak ta ale w kontekście faktu, że w skład rozprawy doktorskiej wchodzi tylko jedna publikacja oryginalna, rodzi wątpliwość czy ilość wykonanej przez doktoranta pracy jest wystarczająca by uzyskać stopień doktora. Wracając do wkładu doktoranta, analiza oświadczeń współautorów sugeruje, że pomiary EPR, spektroelektrochemiczne oraz fluorescencji (a także analiza aromatyczności) zostały przeprowadzone przez innych autorów pracy. Podkreślam jeszcze raz - z punktu widzenia artykułu naukowego me ma tym nic złego. W przypadku rozprawy doktorskiej też nie pod warunkiem, że składa się ona z kilku oryginalnych artykułów. Dodatkowo zwraca uwagę



następujący fakt: oświadczenie prof. Selvana Demira (*Michigan State University*) zostało podpisane przez dr hab. Dawida Pinkowicza, co również trudno uznać za prawidłowe.

Z różnych materiałów dodatkowych zawartych w rozprawie doktorskiej dowiadujemy się, że mgr Pakulski jest autorem jeszcze jednego artykułu z dr hab. Dawidem Pinkowiczem oraz dwóch dodatkowych artykułów z zupełnie innymi autorami. Dowiadujemy się też, że odbył dwa staże zagraniczne w tym jeden sześciomiesięczny. Rezultaty tego ostatniego stanowią część złożonej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, czytając „przewodnik” oraz publikacje, ma się odczucie, że jest to mała objętościowo ale ciekawa rozprawa doktorska. Kombinacja prostej syntezy z nietypowymi właściwościami fizykochemicznymi skłania do następującej hipotezy: po „szerszym opublikowaniu” wyników wielu chemików otrzyma tripak i spróbuje wykorzystać go do swoich celów badawczych. Patrząc szerzej rozprawa ta, jako typowa praca dotycząca barwników funkcjonalnych obejmuje nie tylko syntezę ale i zbadanie właściwości fizykochemicznych. Jest to zgodne ze współczesnymi trendami w tej dziedzinie i należy to uznać za zaletę tej dysertacji.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska prezentuje interesujący materiał badawczy i w minimalny sposób spełnia wymagania ustawowe a w szczególności odpowiada wymaganiom określonym w art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669) i wnoszę o dopuszczenie jego autora mgr. Pawła Pakulskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

