



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Dr hab. Radosław Podsiadły, prof. PŁ

Łódź, 8.11.2021 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgra Jakuba Wantuloka zatytułowanej
Procesy utleniania i redukcji dla pochodnych 1,10-fenantroliny oraz ich analogów
przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w celu
uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Recenzowana rozprawa została zrealizowana pod kierunkiem dra hab. inż. Jacka Nycz w zespole, który od wielu lat zajmuje się syntezą i funkcjonalizacją związków organicznych, w tym związków *N*-heterocyklicznych. Promotorem pomocniczym jest Pani doktor Romana Sokolová z Czeskiej Akademii Nauk, specjalizująca się w badaniach procesów elektrochemicznego utleniania i redukcji związków organicznych.

Oceniana dysertacja została przygotowana na 228 stronach maszynopisu i została podzielona na 12 głównych rozdziałów: Wprowadzenie, Streszczenie w języku angielskim, Streszczenie w języku polskim, Spis akronimów i skrótów, Przegląd literatury, Rezultaty i dyskusja, Część eksperymentalna, Wnioski, Podsumowanie, Część podsumowująca dorobek naukowy i osiągnięcia Autora pracy, Literatura.

W pracy można wyróżnić dwa główne obszary badawcze. Pierwszy to synteza i funkcjonalizacja wybranych pochodnych 1,10-fenantroliny, chinoliny i benzo[*h*]chinoliny. Drugi obejmuje badania elektrochemicznego utleniania i elektrochemicznej redukcji 4,7-dipodstawionych pochodnych 1,10-fenantroliny, połączone ze spektroskopową identyfikacją produktów powstających w trakcie elektrolizy.

W pierwszej części pracy Doktorant opracował metodę otrzymywania pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny w oparciu o literaturowo znaną syntezę z użyciem kwasu Meldruma. Niewątpliwym wkładem doktoranta jest modyfikacja metody syntezy pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny pod kątem poprawy wydajności poszczególnych etapów reakcji. Otrzymane w ten sposób wybrane 4,7-dichloropochodne fenantroliny Doktorant wykorzystał jako substraty w reakcji aromatycznego podstawienia nukleofilowego z wykorzystaniem amin, takich jak pirolidyna, 9*H*-karbazol oraz 10*H*-fenotiazyna. Doktorant syntezę 4,7-dipirolidynylo-1,10-fenantroliny prowadził wykorzystując pole mikrofalowe co znacząco skróciło czas oraz poprawiło wydajności reakcji.

W rezultacie Doktorant otrzymał nowe związki 4,7-dipodstawione pochodne 1,10-fenantroliny, co jest niewątpliwym wkładem Doktoranta w rozwój syntezy organicznej.

W drugiej części prac syntetycznych Doktorant badał procesy utleniania i hydrolizy wybranych pochodnych 1,10-fenantroliny. Utlenianiu poddane zostały: 4,7-dichloro-1,10-fenantrolina, 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina oraz 5-metylo-4,7-di(10*H*-fenotiazyno-10-yl)-1,10-fenantrolina. W dwóch pierwszych przypadkach doktorant otrzymał pożądane produkty utleniania, natomiast obecność szkieletu 10*H*-fenotiazyny w trzecim związku spowodowała powstawanie wielu produktów ubocznych, co jest zrozumiałe jeśli uwzględni się możliwość powstawania S-tlenku oraz S,S-ditlenku fenotiazyny. Najważniejszym osiągnięciem tej części badań jest opracowanie metody selektywnego otrzymywania kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowego w reakcji utleniania 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliny z wykorzystaniem chloranu(III) sodu.

Doktorant badał również procesy hydrolizy wybranych mono nitrylowych pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. W środowisku stężonego kwasu solnego 4,7-dichloro-1,10-fenantrolino-5-karbonitryl ulega hydrolizie do odpowiedniego kwasu, który ulega wewnątrzcząsteczkowej reakcji substytucji atomu chloru w pierścieniu 1,10-fenantroliny. Produktem końcowym jest 7-chloropirol[2,3,4-de][1,10]fenantrolino-5(4*H*)-on. Hydroliza badanych mono nitrylowych 4,7-dipodstawionych pochodnych 1,10-fenantroliny przebiegała według mechanizmu oksydacyjnego nukleofilowego podstawienia wodoru, w rezultacie którego otrzymano odpowiednie 4,7-dipodstawione pochodne 9-okso-9,10-dihydro-1,10-fenantrolino-5-karbonitrylu. Moim zdaniem, dużym sukcesem Doktoranta jest

izolacja i identyfikacja produktów powstających w trakcie hydrolizy mono nitrylowych pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny.

W ramach prac syntetycznych Doktorant wykorzystując jako prekursor 4-chloro-8-nitrochinolinę otrzymał również nowe niesymetryczne mono- i dichloro-1,10-fenantroliny z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami, co również uważam za duże osiągnięcie.

W swojej pracy Doktorant badał również reakcję 4-chloro-8-nitrochinoliny, 8-nitrochinoliny oraz 8-izopropyl-2-metylo-5-nitrochinoliny z karbazolem w środowisku alkalicznym. Badania te potwierdziły, że 8-nitrochinolina oraz 8-izopropyl-2-metylo-5-nitrochinoliny reagują według mechanizmu zastępczej substytucji nukleofilowej natomiast reakcja 4-chloro-8-nitrochinoliny przebiega zarówno według mechanizmu substytucji nukleofilowej, jak i zastępczej substytucji nukleofilowej.

Ostatnim zagadnieniem syntetycznym, którym zajmował się Doktorant w swojej pracy badawczej była reakcja formylowania wybranych pochodnych chinoliny i benzo[h]chinoliny. W rezultacie swoich badań, wykorzystując urotropinę, Doktorant otrzymał mono- i diformylowe pochodne wspomnianych wyżej związków. Dobre i bardzo dobre wydajności tych reakcji powodują, że otwiera się możliwość wykorzystania tej procedury syntetycznej do otrzymywania cennych półproduktów w syntezie nowych barwników oraz środków optycznie rozjaśniających. Jest to niewątpliwie duży sukces Doktoranta.

Próbując otrzymać pochodne chinoliny rozpuszczalne w wodzie Doktorant przeprowadził utlenianie diformylowych pochodnych tj. 8-hydroksychinolino-5,7-dikarbaldehydu oraz 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarbaldehydu. Najważniejszym osiągnięciem tej części badań jest opracowanie metody otrzymywania kwasu 10-hydroksy-benzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego przy zastosowaniu chloranu(III) sodu jak utleniacza.

Wartym podkreślenia jest fakt, że podjęte przez Pana mgra Jakuba Wantuloka próby syntezy nowych, nieopisanych dotychczas związków pochodnych 1,10-fenantroliny stanowią istotny element nowości naukowej i przyczyniają się do rozwoju chemii organicznej, ponadto mają istotny aspekt użytkowy.

Drugi obszar, którego dotyczy dysertacja to badania elektrochemicznego utleniania i elektrochemicznej redukcji zsyntetyzowanych przez Doktoranta pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny, 4,7-di(pierolidyn-1-yl)-1,10-fenantroliny, 4,7-di(9H-karbazol-9-yl)-1,10-fenantrolina i 4,7-di(10H-fenotiazyn-10-yl)-1,10-

fenantroliny. Dla każdej z badanych grup związków Doktorant zaproponował mechanizmy reakcji, którym ulegają badane związki w trakcie ich redukcji i utleniania oraz wykorzystując spektroskopię mas zidentyfikował produkty powstające w trakcie elektrolizy badanych związków.

Niezwykle interesującym wnioskiem wynikającym z tych badań jest możliwość przeprowadzenia redukcyjnej eliminacji jednego atomu chloru lub podstawnika aminowego prowadzącej wyłącznie do mono podstawionych pochodnych 1,10-fenantroliny. Jest to duże osiągnięcie Doktoranta, gdyż otrzymywanie monopodstawionych pochodnych 1,10-fenantroliny często obejmuje szereg złożonych reakcji organicznych.

Badając procesy elektrochemicznego utleniania wybranych 4,7-dichloro-1,10-fenatrolin oraz 4,7-di(9H-karbazolo-9-yl)-1,10-fenatroliny Doktorant zaproponował, że w trakcie elektrolizy prowadzonej przy potencjale odpowiadającym pierwszemu etapowi utleniania powstają dimery. Jednak nie udało się tych dimerów wyizolować. Doktorant nie podjął również prób otrzymania proponowanych dimerów, pomimo powoływania się na artykuł opisujący procedurę syntetyczną regioselektywnego otrzymywania 3,3'-dihydroksy-2,2'-bipiridyn z podstawionych *meta*-hydroksypiridyn. W związku z tym dwie kwestie wymagają wyjaśnienia: (i) czy możliwe jest, że w warunkach prowadzenia procesu elektrolizy powstającym produktem jest dimer rodnikokationów? (ii) dlaczego w trakcie redukcji elektrochemicznej zaproponowane przez Doktoranta dimery nie ulegają redukcyjnej eliminacji, jak to mam miejsce w przypadku wyjściowych 4,7-dichloro-1,10-fenatrolin oraz 4,7-di(9H-karbazolo-9-yl)-1,10-fenatroliny?

Podobnych wątpliwości nie ma w przypadku elektrochemicznego utleniania pochodnych 1,10-fenantroliny zawierających w swojej strukturze dwa ugrupowania fenotiazynowe. Dla tych związków Doktorant jako produkty utleniania zidentyfikował odpowiednie S-tlenki.

Oceniając pracę w ujęciu edytorskim stwierdzam, że ogólnie jest ona zredagowana bardzo poprawnie językowo i stylistycznie, jednak w niektórych miejscach Doktorant nie ustrzegł się błędów wynikających prawdopodobnie z przenoszenia podpisów pod rysunkami z oryginalnych artykułów. (Patrz strona 98).

Pewne zastrzeżenia budzi również sposób prezentacji wyników.

Na stronie 75 oraz 79 Doktorant przedstawia cykliczne woltamperogramy utleniania i redukcji sześciu związków. W mojej ocenie tabelaryczne zestawienie

potencjałów półfali lepiej zobrazowałyby wpływ podstawników w strukturze badanych pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenatroliny na ich właściwości elektrochemiczne.

Na stronie 76, w podpisie pod rysunkiem 7 Doktorant nie zamieścił istotnych danych dotyczących warunków eksperymentu.

Pomimo tych uchybień edytorskich chciałbym wyraźnie podkreślić bardzo wysoką wartość naukową i utylitarną zrealizowanej pracy, co jednoznacznie potwierdzają osiągnięcia wynalazcze i publikacyjne Doktoranta. Mgr Jakub Wantulok jest współautorem 7 oryginalnych publikacji opublikowanych w renomowanych czasopismach: *Electrochimica Acta*, *Molecules*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *ChemElectroChem* w tym 6 bezpośrednio związanych z zagadnieniami opisanymi w dysertacji. Wartym podkreślenia, jest fakt, że Doktorant jest współtwórcą 3 przyznanych patentów oraz 5 zgłoszeń wynalazków. Jeden przyznany patent oraz trzy zgłoszenia patentowe powstały w rezultacie badań związanych bezpośrednio z tematyką ocenianej pracy. Mgr Jakub Wantulok wyniki swoich badań prezentował na konferencjach o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym. Autor pracy za swoją wyróżniającą się aktywność naukową był wielokrotnie nagradzany w formie stypendiów, nagród czy wyróżnień. Na uznanie zasługuje fakt, że w trakcie realizacji pracy doktorskiej mgr Jakub Wantulok przebywał na trzech trzymiesięcznych stażach w Czeskiej Akademii Nauk.

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że praca Pana mgra Jakuba Wantuloka zatytułowana „Procesy utleniania i redukcji dla pochodnych 1,10-fenantroliny oraz ich analogów” spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r; Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom przeprowadzonych badań, aktualność tematyki badawczej i walory aplikacyjne wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.