



Prof. dr hab. Jerzy Lisowski

Wrocław 16. 09.2025

jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Klaudii Karoliny Chuchrackiej pt.

**Chiralne układy acykliczne i makrocycliczne jako tektony,
emitery światła i sondy chromoforowe**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa została wykonana w Zakładzie Stereochemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu pod opieką promotora dr hab. Pawła Skowronka prof. UAM. Pomimo tego, że tytuł rozprawy jest bardzo ogólny a rozdział opisujący cel badań jest bardzo lakoniczny tematyka tej pracy jest zwarta i stanowi dobrze określoną, logiczną całość. Przedmiotem tej pracy są iminy, których bloki budulcowe to z jednej strony zmodyfikowane dialdehydy a z drugiej strony czyste enancjomerycznie (*R,R*)- lub (*S,S*)- 1,2-diaminocykloheksan (DACH) albo czyste enancjomerycznie chiralne monoaminy. Wspólnym mianownikiem są użyte dialdehydy stanowiące nowe pochodne aldehydu tereftalowego podstawionego w różnorodny sposób przez grupy chromoforowe. Wyniki zaprezentowane w tej rozprawie wpisują się w szerszy nurt badawczy dotyczący związków chiralnych zapoczątkowany przez prof. Jacka Gawrońskiego i rozwijany przez jego uczniów. Liczne osiągnięcia szkoły poznańskiej w tej dziedzinie, na przykład dotyczące imin typu [3+3] lub [4+6], cieszą się od lat zasłużonym uznaniem na arenie międzynarodowej.

Licząca 328 stron rozprawa doktorska mgr Klaudii Chuchrackiej posiada typowy układ, w którym najważniejsze części to „Wstęp literaturowy”, „Dyskusja Wyników” i „Część eksperymentalna”. Wstęp literaturowy omawia wybrane dotychczasowe osiągnięcia i zagadnienia związane z tematyką pracy – chemią makrocycli, chiralnością, metodami chiralnooptycznymi i sondami chromoforowymi. Oczywistym tematem była tutaj chemia chiralnych makrocycli wywodzących się z *trans*-1,2-diaminocykloheksanu omówiona w rozdziale 8. Warto jednak zaznaczyć, że autorka nie poszła tutaj najłatwiejszą drogą czyniąc z tego podrozdziału główną część wstępu literaturowego i opierając się we wstępie głównie na publikacjach (w tym publikacjach przeglądowych) macierzystego zespołu badawczego. To, co zwróciło moją uwagę w tej części rozprawy to nieco bardziej ambitne podejście i skoncentrowanie się na rozdziale 7 omawiającym bardzo różnorodne związki makrocycliczne, przy czym autorka wybrała tutaj przykłady publikacji z ostatnich lat dotyczące wybranych ciekawych makrocycli wykazujących właściwości takie jak aktywność



ZESPOŁY NAUKOWE WCH
ZESPÓŁ NIEORGANICZNEJ CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 52
www.uni.wroc.pl

optyczna czy luminescencja, zwłaszcza luminescencja spolaryzowana kołowo CPL. W tym rozdziale autorka poświęciła szczególnie dużo miejsca makrocycłom zawierającym fluoroforowy fragment tetrafenyloetyleny. Z drugiej strony we wstępie literaturowym stosunkowo niewiele miejsca poświęcono pochodnym zawierającym ugrupowanie trifenyloaminowe lub karbazolowe. Nieco brakuje mi w tej dysertacji bardziej szczegółowego uzasadnienia, dlaczego wybrano właśnie chromofory trifenyloaminowy i fenylokarbazolowy jako kluczowe podstawniki w badanych związkach. Warto było we wstępie literaturowym omówić bardziej szczegółowo fluorescencję (w tym CPL) i elektroluminescencję pochodnych trifenyloamin i podobnie omówić właściwości karbazolu i fenylokarbazolu. Podobnie we wstępie literaturowym można było odnieść się bardziej szczegółowo do zastosowań, o których autorka wspomina w streszczeniu swojej dysertacji. W streszczeniu wspomniane są zagadnienia związane z ekranami OLED, w których za emisję światła odpowiedzialne są związki organiczne oraz z pomysłem ulepszeniem paneli OLED poprzez użycie materiałów generujących światło spolaryzowane kołowo (CPL). Inna drobną uwagą dotyczącą wstępu literaturowego jest pominięcie cytowania pierwotnej pracy P. S. Zacharias w odniesieniu do makrocycli 133 i 134.

Osiągnięcia przedstawione w rozprawie dotyczą w dużej mierze syntezy nowych związków organicznych. Pierwszym etapem syntezy było podstawienie aldehydu tereftalowego chromoforowymi grupami trifenyloaminową lub fenylokarbazolową na trzy różne sposoby stosując warianty podstawienia orto, meta i para. Podstawienie to opierało się na reakcji sprzęgania Suzuki w warunkach beztlenowych pomiędzy 2,5-dibromotereftaldehydem a odpowiednimi kwasem boronowym lub pinakoloboranem. Pani mgr Klaudia Chuchracka otrzymała w ten sposób sześć dialdehydów, z których cztery to nowe związki. Dialdehydy te były substratami do otrzymania 12 nowych chiralnych imin makrocyclicznych otrzymanych w kondensacji typu [3+3] z (*R,R*)- lub (*S,S*)-*trans*-1,2-diaminocykloheksanem (opisanych w rozdziale 11) oraz trzydziestu trzech nowych chiralnych imin acyklicznych (opisanych w rozdziale 12). Warto podkreślić, że w dużej mierze nie były to syntezy trywialne, oraz że autorka dobierała warunki syntezy i oczyszczania indywidualnie do danego typu produktu. W szczególności staranne i systematyczne podejście do syntezy pozwoliło, pomimo początkowych trudności, na otrzymanie makrocycli z podstawnikami typu orto. Solidność swoich syntez Pani Chuchracka udokumentowała analizami elementarnymi, widmami masowymi, widmami ^1H i ^{13}C NMR oraz widmami dichroizmu kołowego, które potwierdzają czystość i strukturę opisanych związków. Dane te oraz opis syntez zamieszczone są w rozdziale 15 „część eksperymentalna”, który stanowi najbardziej obszerną część rozprawy.

Dyskusja wyników obejmującą charakterystykę otrzymanych makrocykli [3+3] opisaną w rozdziale 11. W szczególności przedyskutowane są widma tych makrocykli w odniesieniu do ich struktury. Na podkreślenie zasługuje charakterystyka makrocyklu 213, który był najtrudniejszy do otrzymania. Pani mgr Klaudia Chuchracka szczegółowo przeanalizowała skomplikowane widma NMR tego związku, w tym 2-wymiarowe widma korelacyjne i widma zależne temperaturowo. Wykazała ona, że widma te rejestrowane np. w temperaturze pokojowej wskazują na niską symetrię zgodnie z danymi otrzymanymi na podstawie badań krystalograficznych, jednak w wyższych temperaturach efektywna symetria jest wyższa wskutek uśredniania konformacji tego makrocyklu związanej z rotacją podstawników. Rozdział ten przedstawia także struktury krystaliczne czterech nowych makrocykli otrzymanych przez Panią Chuchracką. Ponadto rozdział ten zawiera szczegółową analizę widm UV i ECD tych makrocykli

Co do wniosków zawartych w tej części dysertacji mam jedynie jedną drobną uwagę. W odniesieniu do struktury makrocyklu **212** (z podstawnikiem *meta*-difenyloaminowym) autorka wspomina, że oznaczona struktura ma wysoką symetrię D_3 , analogicznie jak w roztworze. Jednak na podstawie rysunku 88 wygląda na to, że makrocykl ten ma w cieple stałym (przybliżoną) symetrię C_3 . Prawdopodobnie wyższa efektywna symetria w roztworze wynika z libracji (kołysania) pierścieni fenyłowych budujących szkielet tego makrocykla. Można było wspomnieć o tym efekcie przy okazji dyskusji na stronie 75: „Oznacza to, że mimo swojej dużej objętości podstawniki trifenyloaminowe mają stosunkowo dużą swobodę rotacji i nie obserwuje się efektów np. poszerzenia sygnałów, związanych z zahamowaniem rotacji zewnętrznych pierścieni fenyłowych. Obserwowane poszerzenie sygnałów protonów przy pierścieniu cykloheksanowym jest obserwowane dla wielu makrocykli iminowych, opartych o DACH, w tym najprostszej triangliminy [62].” W publikacji [62] zespołu prof. Gawrońskiego wspomina się o łatwej rotacji pierścieni fenyłowych budujących szkielet triangliminy pochodzącej od aldehydu tereftalowego. Moim zdaniem, w przypadku analogicznych bardziej rozbudowanych makrocykli badanych przez Panią mgr Klaudię Chuchracką rotacja tych pierścieni zastąpiona jest jedynie libracją. Libracja ta, obok rotacji zewnętrznych pierścieni fenyłowych trifenyloaminy odpowiada za obserwowane uśrednianie sygnałów na widmach NMR.

Charakterystyka otrzymanych makrocykli związana jest także z rozdziałem 13. W rozdziale tym wskazano, że makrocykle [3+3] wywodzące się z trifenyloaminowych pochodnych aldehydu tereftalowego wykazują fluorescencję i co jest szczególnie ciekawe dla związków tych zarejestrowano widma CPL. Rozdział ten jest jednak bardzo lakoniczny, co zapewne wynika z faktu, że wyniki te zostały otrzymane we współpracy z grupą prof.

Pesticellię i zapewne zostaną one przedstawione bardziej szczegółowo dopiero w przyszłej publikacji.

Rozdział 12 opisuje zastosowanie otrzymanych dialdehydów z grupami chromoforowymi do monitorowania chiralności monoamin za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego. Efekt ten opiera się generowaniu imin wykazujących widma CD, przy czym wyjściowe dialdehydy jako związki niechiralne takich widm nie wykazują, natomiast wyjściowe chiralne aminy nie posiadają odpowiednich grup chromoforowych. Główną częścią tego rozdziału jest dyskusja, które z otrzymanych pochodnych są najlepszymi sondami chromoforowymi. W szczególności szczegółowo przeanalizowano tutaj komunikację pomiędzy centrum stereogenicznym a grupami chromoforowymi w odniesieniu do struktury otrzymanych imin dla pochodnych typu orto, meta i para. Wyniki opisane w rozdziale 12 opowiadają zasadniczo publikacji *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, e202500461, w której Pani Chuchracka jest pierwszym współautorem, i zostały już pozytywnie ocenione przez recenzentów tej pracy i ja również nie mam zastrzeżeń co do przedstawionych wniosków. Mam jedynie drobne dodatkowe pytanie do autorki dotyczące praktycznego zastosowania opisanej metody. W dysertacji opisane są widma ECD wyizolowanych oczyszczonych związków iminowych. Czy próbowano mierzyć widma już na etapie surowej mieszaniny reakcyjnej, tj. imin generowanych in situ w roztworze, co ewentualnie znacznie uprościłoby metodę.

Praca napisana jest starannie i z nielicznymi wyjątkami poprawnym językiem. Z obowiązku recenzenta przytoczę jednak niektóre błędy redakcyjne:

- streszczenie w języku angielskim jest miejscami niezgrabne.
- str. 43 u góry: tetra- a nie trifeniloetylen
- str. 53 powinno być „imino-enaminową”
- tytuł rozdziału 8 mógł być bardziej szczegółowy, ponieważ niektóre makrocyclo oparte o DACH były już omówione we wcześniejszych rozdziałach.
- str. 57 przymiotnik „mezomeryczne” w odniesieniu do makrocyclo typu mezo nie jest dobrym wyborem (nie chodzi tu o struktury mezomeryczne).
- Pierwsze zdanie na str. 62: wspomniane efekty zaobserwował nie autor pracy przeglądowej [74] (czyli autor tej recenzji) ale autorzy prac oryginalnych.
- str 63 u góry: diketonu



ZESPOŁY NAUKOWE WCH
ZESPÓŁ NIEORGANICZNEJ CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 52
www.uni.wroc.pl

- legenda rysunku na stronie 126 jest tajemnicza, albo jest tu błąd i chodzi o różne rozpuszczalniki, albo pod rysunkiem powinien być umieszczony podpis z wyjaśnieniem, czego dotyczą obliczenia.

- rysunki widm masowych na stronach 248 i 264 nie są widoczne.

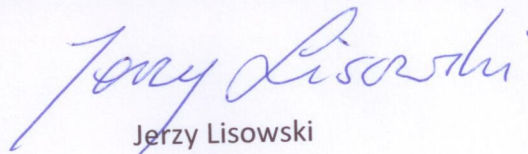
- odnośnik 7 ma niewłaściwe strony

- opisy w pełni analogicznych syntez można było scalić i podawać dla poszczególnych związków tylko wydajność oraz dane analityczne.

- rozdział bibliografia powinien mieć numer 16 a nie 15

Powyższe drobne uwagi nie umniejszają mojej ogólnej pozytywnej oceny przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej. Jak wspomniałem powyżej, Pani Chuchracka jest pierwszym współautorem publikacji w *Eur. J. Org. Chem.*, związanej z rozdziałem 12 dysertacji. Warto tutaj dodać, że Pani Chuchracka jest także współautorem dwóch prac niezwiązanych z doktoratem. Jestem także przekonany, że wyniki opisane w rozdziale 11 dysertacji staną się po uzupełnieniu podstawą kolejnej publikacji.

Podsumowując, przedstawiona rozprawa dokumentuje nowe wyniki naukowe wnoszące istotny wkład do chemii związków chiralnych oraz prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w dziedzinie chemii oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Pani mgr Klaudia Chuchracka wykazała się umiejętnością analizy danych eksperymentalnych, znajomością literatury związanej z tematem doktoratu oraz umiejętnościami eksperymentatorskimi. Stwierdzam, że przestana mi do recenzji praca doktorska mgr Klaudii Chuchrackiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia zarówno wymagania zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim jak i wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571) oraz wnoszę o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Jerzy Lisowski