



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  
www: <http://mjplab.org/>



1

Kraków, 28/05/2024

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Wrzeszcz zatytułowanej Chiralne pochodne azaaromatyczne oraz odpowiednie N-tlenki; otrzymywanie i zastosowanie katalityczne**

*Recenzja sporządzona w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej dr. hab. Roberta Góry, prof. PWr z dnia 21 lutego 2024 roku w związku z prowadzeniem przewodu doktorskiego mgr inż. Zuzanny Wrzeszcz, którego decyzją Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne PWr zostałem recenzentem. Jako dokumentacja niezbędna do przygotowania recenzji dostarczona została kopia rozprawy doktorskiej przygotowanej w formie monografii.*

Aktywność naukowa to w głównej mierze działalność podyktowana ciekawością i chęcią poznania rejonów, które nas najbardziej interesują. Te zainteresowania badawcze prowadzą nas często bardzo zawiłymi ścieżkami, które stawiają przed nami zróżnicowane wyzwania od metodologicznych po interpretacyjne. Dokładnie taką ścieżką przeszła Pani mgr inż. Zuzanna Wrzeszcz realizująca założone na początku cele naukowe, a koncentrujące się na otrzymaniu określonych szkieletów heterocyklicznych, głównie zawierających atom azotu, z wpisaną chiralnością osiową, która odpowiedzialna była za możliwość wykorzystania uzyskanych pochodnych w pracach nad aktywnością katalityczną. Sama praca realizowana jest zgodnie z zapisami Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r., co pozwala na przygotowanie jej w formie krótkiego przewodnika po zestawie opublikowanych już prac badawczych, ale nie zamyka możliwości przygotowania pełnej monografii podsumowującej wszystkie aspekty prowadzonych w ramach doktoratu badań. Ku mojej niekłamanej radości Doktorantka wybrała tę drugą formę i przedstawiła do oceny wyniki wszystkich swoich prac nie ograniczając się do jedynie wyników już opublikowanych, zawierając na 237 numerowanych stronach wyniki swoich eksperymentów. Osobiście uważam, że rozprawy doktorskie powinny być przygotowywane właśnie w takiej formie ze względu na fakt, że jest to ostatni moment kiedy możliwe jest przygotowanie długiego tekstu podsumowującego aktywność naukową z jakiegoś okresu pracy badawczej, a doktorat jest z całą pewnością wyjątkową cezurą. Taka forma pozwala Doktorantce/Doktorantowi na podzielenie się wszystkim spostrzeżeniami związanymi z realizacją zadań badawczych, a recenzentowi na prześledzenie rozwoju i ewolucji podejścia, które z całą pewnością ulegało zmianom w miarę napotykanym przeszkód. Co jednak istotniejsze pozwala również na





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  
www: <http://mjplab.org/>



2

zawarcie wyników nieopublikowanych, które wymagają ukończenia, a dzięki temu pozostają ramy do właściwej kontynuacji. To niezwykle istotne w mojej ocenie ze względu na swoistą ciągłość prowadzonych prac badawczych.

Pracę otwiera strona tytułowa, za którą pojawiają się podziękowania i wykaz dorobku naukowego. Następnie mamy spis treści, dalej wykaz skrótów i oba streszczenia (w języku polskim i angielskim). Na stronach 12-14 Doktorantka podaje cel swojej pracy, który definiuje jako *'zaprojektowanie i opracowanie metod otrzymywania nowych, chiralnych N-tlenków układów azaaromatycznych'* oraz sprawdzenie ich *'zastosowania w reakcjach katalizy asymetrycznej'*. Tak zdefiniowany temat zdeterminował zawartość kolejnych części rozprawy, która na stronach 16-78 i w czterech rozdziałach omawia obecny stan wiedzy na temat otrzymywania i wykorzystania w syntezie i katalizie organicznej pochodnych N-tlenkowych układów heterocyklicznych (Część Literaturowa). Zawartość tej części rozprawy nie budzi wątpliwości i pokazuje właściwe poznanie przez Doktorantkę tła naukowego niezbędnego do swobodnego poruszania się w ramach realizowanych zadań. Przeczytałem tę część rozprawy z dużym zainteresowaniem odnosząc jednocześnie wrażenie bardzo dobrego doboru faktów, które zostały zebrane a pozwalających na wyrobienie sobie przez czytelnika odpowiedniego punktu odniesienia do oceny wkładu badań własnych Autorki w dziedzinę. Na kolejnych ok. 70 stronach Autorka przedstawia właśnie te wyniki. Część 5 (Rozdział 5), inicjujący serię rozdziałów poświęconych oryginalnym wynikom rozpoczyna się na stronie 80. W tej części Autorka przedstawia podejście syntetyczne prowadzące do syntezy *'(...) nowych, chiralnych pochodnych z pierścieniem oksazolinowym.'* Nie do końca rozumiem tytuł tej części. Oczywiście rozumiem chęć podkreślenia nowości czy też odmienności planowanych i uzyskiwanych pochodnych, co zawsze prowadzi do nieznanego, a tym samym nowych szkieletów stąd też to podkreślenie wydaje się niecelowe – wszak wszyscy dążymy do nowości, która poszerza nasze rozumienie świata. Podobnie ma się sytuacja w przypadku rozdziałów 6 (strona 101) i 8 (strona 114). Do Rozdziału 9 mam podobne uwagi jak do poprzednich. W tym przypadku Autorka wspomina o *'Ciekawych obserwacjach(...)'* uzyskanych w trakcie prowadzonych eksperymentów. To znów w mojej ocenie niewłaściwe stwierdzenie, które bardziej kojarzy się z wykładem popularno-naukowym. Zastosowane podejście syntetyczne w realizacji celów badawczych stanowi dość standardowe rozwiązanie dla planowanych pochodnych. Sama dyskusja jest prowadzona w sposób odpowiedni choć w niektórych miejscach mogłaby być nieco wzbogacona o np. pokazanie wyników spektroskopowych pozwalających na określenie struktury, czy też rozwiązanie powstałego problemu badawczego. Dotyczy to np. miejsc gdzie Autorka sama odnosi się do wspomnianej analizy, np. na stronie 87, 3 linijka nad schematem 40. Wspomina tutaj Autorka o widmie  $^1\text{H}$  NMR, które pozwoliło na określenie, że planowana reakcja zakończyła się niepowodzeniem. Podparcie tego stwierdzenia odpowiednim widmem NMR z właściwym przypisaniem linii





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  
www: <http://mjplab.org/>



rezonansowych wzbogaciłaby dyskusję. W odniesieniu do rozdziału 5 mam również pytanie skąd brał się czas prowadzenia reakcji? Czy wspomniane w tekście 6 dni odnośnie powstawania np. pochodnej 91, było optymalizowane? Czy postęp reakcji był monitorowany? Jeżeli tak to w jaki sposób? Czy warunki utleniające były zachowane przez 6 dni prowadzenia reakcji? W rozdziale 6 (strona 101) Autorka poszerza spektrum otrzymanych pochodnych o szkielety z wbudowanymi motywami imidazolowymi i tiazolinowymi w dość krótkim i zdawkowym opisie. Także rozdział 7 (strona 106) i 8 (strona 114) to bardzo skrótowy opis dalszych pochodnych, które zostały uzyskane w ramach tworzenia pochodnych chiralnych osiowo czy też związków typu zasad Schiffa. W rozdziale 7 zaintrygowała mnie przemiana opisana na Schemacie 64 a omawiana na stronach 112-113. Autorka opisuje powstawanie niewielkiej ilości produktu o masie 279 (zamiast spodziewanej 235) i powołując się na widmo  $^1\text{H}$  NMR stwierdza (tutaj również warto byłoby to widmo pokazać w samej pracy), że oczekiwany produkt nie powstał. Chciałbym zapytać w takim razie co jest tym produktem? Jak przebiegała analiza uzyskanych wyników? Czy wszystkie sygnały zarejestrowane na widmie pochodzą od nieznanego związku? W rozdziale 10 mgr inż. Wrzeszcz przedstawia wyniki związane z wykorzystaniem uzyskanych pochodnych do procesów katalitycznych potwierdzając ich stosowalność w zaplanowanych procesach asymetrycznego allilowania węgla karbonylowego, czy też redukcji połączeń iminowych. Zaintrygowała mnie przemiana z wykorzystaniem katalizatora 108 (strona 126, tabela 7), która dawała oczekiwany produkt, jednak wyłącznie z wydajnością 19% i ee 22%. Co działo się z pozostałymi reagentami? Podobnie chciałbym dopytać o przyczyny drastycznego obniżenia wydajności prowadzonego procesu dla katalizatora 103c do 8% dla THF (Tabela 8) oraz o losy pozostałych składowych prowadzonego procesu? Część wynikową zamyka prezentacja wyników dotyczących katalizy reakcji typu [3+3]. To bardzo interesująca część prezentowanej pracy a przedstawiona dyskusja jest najpełniejsza zawierając omówienie wyników spektroskopowych i analizy teoretycznej, która pozwoliła na zaproponowanie cyklu katalitycznego. Cała praca napisana jest poprawnym językiem naukowym i przedstawiona jest w sposób zrozumiały i pomimo pewnych niezręczności językowych jak wspomniane powyżej, czy też szeregu literówek zarówno w głównym tekście rozprawy, jak i w streszczeniu czy to polskim, czy angielskim całość klarownie omawia uzyskane przez Doktorantkę wyniki. Widać wyraźnie olbrzymi nakład pracy, który szczególnie widoczny jest w części eksperymentalnej (Rozdział 11, strona 154) gdzie zebrane zostały opisy wszystkich przemian, które były udziałem Doktorantki, a zawarte konkluzje potwierdzają odpowiednie zrozumienie i świadome poszerzenie stanu wiedzy. Tak jak wspomniałem na wstępie bardzo doceniam pracę Doktorantki i muszę podkreślić, że robię to w dwójnasób. Po pierwsze z analizy przedstawionej rozprawy widać wyraźnie ogromny nakład pracy włożony w realizację zadań badawczych. Po drugie zaś za przedstawienie swojej rozprawy w formie pełnej monografii, która zawiera mnóstwo





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  
www: <http://mjplab.org/>



4

wartościowych wyników w znacznej części wciąż oczekujące na publikację. Nie oznacza to jednak braku dorobku naukowego, gdyż efektem pracy badawczej Doktorantki są trzy publikacje – dwie prace oryginalne (*Catalyst 2021* i *Symmetry 2024*) oraz jeden artykuł przeglądowy (*Molecules 2024*). Co warto podkreślić to fakt, że Doktorantka we wszystkich pracach jest pierwszym autorem. Na liście Autorów jest jeszcze Promotor rozprawy (we wszystkich 3 pozycjach) oraz współautor odpowiedzialny za analizę teoretyczną w pracy z 2024 roku. To jak na obecne standardy dość typowy dorobek na etapie obrony doktoratu i trudno oczekiwać znacząco lepszych parametrów ze względu na zwiększającą się złożoność problemów badawczych, a tym samym na poszerzenie ram czasowych niezbędnych do ich rozwiązania. Nieco ubolewam nad faktem, że wszystkie publikacje w dorobku Doktorantki to pozycje, które ukazały się w oficynie MDPI. To bardzo niepokojące szczególnie, że uzyskane przez Doktorantkę wyniki otwierają możliwości publikacji w oficynach o lepszej rozpoznawalności i powszechnym uznaniu w środowisku naukowym. Zachęcam więc do podjęcia wysiłku do opublikowania pozostałych wyników w czasopiśmie i wydawnictwach o szerszym oddźwięku w środowisku naukowym. W dorobku doktorantki jest również uczestnictwo w trzech konferencjach (krajowych i zagranicznych).

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że badania prowadzone przez mgr inż. Zuzannę Wrzeszcz wpisują się we współczesne prace naukowe prowadzone w zakresie otrzymywania i optymalizacji układów katalitycznych, a uzyskane wyniki niezaprzeczalnie poszerzają wiedzę naszą wiedzę. Wszelkie komentarze, czy też krytyczne uwagi mają wyłącznie charakter polemiczny i nie stanowią zarzutów do zawartości merytorycznej rozprawy, a podyktowane są ciekawością naukową i nie obniżają mojej, jednoznacznie pozytywnej oceny. W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w myśl ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Zuzanny Wrzeszcz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 28/05/2024

Miłosz Pawlicki

