

Gdańsk, 12.08.2025

Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Adrianny Cyraniak pt. „Stabilność elektronowa, kinetyczna i termodynamiczna wybranych syntonów”.

Praca doktorska Pani mgr Adrianny Cyraniak została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Rozprawa doktorska została przygotowana pod kierunkiem promotora - prof. dr hab. Piotra Skurskiego oraz promotora pomocniczego – dr hab. Sylwii Frezy. Celem pracy była ocena przydatności w syntezie chemicznej wybranych syntonów boraalkenowych, fosfaalkenowych oraz cyjanowinylnowych. Powyższy cel został osiągnięty dzięki zastosowaniu metod obliczeniowych chemii kwantowej. Rozprawa doktorska została przygotowana w formie cyklu czterech publikacji naukowych w renomowanych czasopismach chemicznych: *Chemical Physics* (dwie prace), *Chemical Physics Letters* oraz *Physical Chemistry Chemical Physics*. Publikacje naukowe wchodzące w skład cyklu zostały opatrzone komentarzem wprowadzającym czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej oraz podsumowującym wykonane badania naukowe. Dodatkowo rozprawa doktorska zawiera spis publikacji naukowych na które powołuje się Autorka w komentarzu. Do manuskryptu rozprawy doktorskiej załączono również oświadczenia współautorów publikacji określające indywidualny wkład każdego z autorów w powstanie publikacji wchodzących w skład cyklu.

Boraalkeny ($B=C$), fosfaalkeny ($P=C$) oraz pochodne cyjanowinylnowe ($C=C-CN$) są ważnymi klasami związków nienasyconych o silnie spolaryzowanych wiązaniach podwójnych, co nadaje im unikalną reaktywność. Bora- i fosfaalkeny znajdują zastosowanie w syntezie organicznej jako reagenty i prekursory do tworzenia nowych wiązań $C-C$ oraz C -heteroatom, a także jako ligandy w katalizie metaloorganicznej i elementy budulcowe materiałów funkcjonalnych w szczególności mających zastosowanie w optoelektronice. Ze względu na obecność spolaryzowanego wiązania wielokrotnego układy te ulegają reakcji addycji, cykloaddycji czy metatezy co czyni je użytecznymi syntonami do otrzymywania materiałów organicznych dla elektroniki, katalizy, polimerów czy składników leków zawierających oprócz węgla i wodoru również bor, fosfor lub azot. Biorąc pod uwagę powyższe fakty, uważam że obrany

cel pracy jest ważny i aktualny. Podjęcie badań opisanych w rozprawie doktorskiej jest uzasadnione ze względu na potrzeby współczesnej syntezy chemicznej.

Najmniej poznaną grupą związków spośród badanych przez Panią mgr Adriannę Cyraniak są boraalkeny. Pomimo tego, że pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące tych związków datowane są na drugą połowę ubiegłego wieku, liczba wyizolowanych boraalkenów jest ograniczona. W ostatnich latach widoczne jest ponowne zainteresowanie boraalkenami ze względu na duży potencjał ich zastosowania w syntezie związków boroorganicznych. Prawdopodobnie mając te względy na uwadze Autorka poświęciła dwie z czterech publikacji wchodzących w skład cyklu tematycznego związkom z wiązaniem wielokrotnym B=C. Pozostałe dwie publikacje dotyczyły odpowiednio syntonów fosfaalkenowych oraz cyjanowinyloowych.

Autorka zastosowała dla wszystkich syntonów zbliżony plan badań składający się z trzech głównych etapów. W pierwszym etapie Autorka wyznaczyła dla określonej grupy syntonów struktury izomerów o najniższej energii. Następnie określiła stabilność elektronową badanych układów. Biorąc pod uwagę, że większość z badanych syntonów była anionami ten etap polegał na wyznaczeniu energii wiązania nadmiarowego elektronu. Ostatnim etapem było określenie stabilności termodynamicznej syntonów w odniesieniu do możliwych reakcji fragmentacji i izomeryzacji. Dodatkowo dla badanych układów wykonano analizę naturalnych orbitali wiązań (NBO). Dostarczyła ona istotnych informacji o rzędowości wiązań, hybrydyzacji oraz rozkładzie ładunków cząstkowych. Na podstawie analizy publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Pani mgr Adrianna Cyraniak posiada wiedzę ogólną i z zakresu nauk ścisłych i przyrodniczych oraz szczegółową z zakresu chemii fizycznej i teoretycznej. Autorka biegle posługuje się zaawansowanymi metodami chemii kwantowej stosując je do określania struktury elektronowej oraz właściwości związków chemicznych. Pani mgr Adrianna Cyraniak jest pierwszym autorem publikacji wchodzących w skład cyklu, w których była odpowiedzialna za przeprowadzenie obliczeń, analizę wyników oraz brała udział w przygotowaniu manuskryptów prac. Wiodący udział Pani mgr Adrianny Cyraniak w powstaniu wspomnianych publikacji został potwierdzony przez załączone do rozprawy doktorskiej oświadczenia współautorów.

Przedstawiona rozprawa doktorska znacząco poszerza aktualny stan wiedzy o związkach zawierających wiązanie podwójne węgiel–heteroatom, ze szczególnym uwzględnieniem wciąż słabo poznanych boraalkenów. Uzyskane wyniki nie tylko pogłębiają zrozumienie struktury elektronowej boraalkenów, fosfaalkenów oraz pochodnych cyjanowinyloowych, lecz także dostarczają cennych wskazówek dla chemików syntetyków, wskazując struktury najbardziej

stabilnych syntonów. Do najważniejszych osiągnięć naukowych będących wynikiem rozprawy doktorskiej zaliczam:

- Udowodnienie w oparciu o metody obliczeniowe chemii kwantowej, że aniony boraalkenowe, fosfaalkenowe i cyjanowinyłowe wykazują wystarczającą stabilność dla potencjalnych zastosowań w syntezie chemicznej.
- Wyznaczenie struktur najbardziej stabilnych izomerów spośród badanych anionów boraalkenowych, fosfaalkenowych i cyjanowinyłowych, które mogą stanowić wartościowe syntony.
- Określenie struktury elektronowej syntonów boraalkenowych o ogólnych wzorach $[H_2C=BR_2]^-$ oraz $[H_2C=B=CH_2]^-$. Dostarczone informacje umożliwiają przewidywanie reaktywności tych układów, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań w syntezie.
- Wykazanie, że aniony boraalkenowe mogą tworzyć stabilne połączenia z jonami sodu, przy czym w porównaniu z izolowanym anionem parametry geometryczne i struktura elektronowa anionu wchodzącego w skład soli nie ulegają istotnym zmianom. Stanowi to ważną wskazówkę dla syntetyków, że tego typu połączenia mogą być stosowane w syntezie związków boroorganicznych w postaci soli sodowych.

Chciałbym podkreślić dużą aktywność naukową Pani mgr Adrianny Cyraniak. Zgodnie z bazą Scopus oraz Bazą Wiedzy Uniwersytetu Gdańskiego jest ona współautorką w sumie 8 publikacji naukowych zakresu chemii teoretycznej oraz 24 komunikatów konferencyjnych. Wspomniane publikacje były wynikiem badań prowadzonych we współpracy z profesorem Piotrem Skurskim i członkami jego zespołu naukowego.

Zagadnienia do dyskusji

1. W publikacjach D1-D4 oraz dołączonym komentarzu nie znalazłem dyskusji orbitali frontalnych (HOMO, LUMO). Obliczenia dotyczące tych orbitali mogłyby być bardzo przydatne w przewidywaniu reaktywności badanych syntonów. Dlaczego nie przeprowadzono dyskusji wspomnianych orbitali?
2. W publikacji D4 dotyczącej syntonów cyjanowinyłowych dokonano porównania struktur układów obojętnych, kationowych i anionowych. Z dużym zainteresowaniem zapoznałem się ze wspomnianą analizą. Dlaczego nie dokonano analogicznego porównania dla

syntonów boraalkenowych i fosfaalkenowych? Wiele spośród wyizolowanych boraalkenów i fosfaalkenów występuje w formie obojętnych cząsteczek, dlatego analiza porównawcza struktur elektronowych anionów boraalkenowych i fosfaalkenowych opisywanych w pracy z ich obojętnymi odpowiednikami byłaby uzasadniona.

3. Autorka weryfikowała stabilność termodynamiczną syntonów określając ich podatność na procesy izomeryzacji i fragmentacji. Czy w kontekście potencjalnych zastosowań w syntezie nie byłoby celowe przeprowadzenie również obliczeń dotyczących reakcji dimeryzacji (oligomeryzacji), mają na uwadze, że np. fosfaalkeny są stosowane jako monomery do otrzymywania polimerów fosforoorganicznych?
4. Strona 17, rysunek 1: Struktura cząsteczki docelowej nie przedstawia 3-metylobenzoesu metylu jak sugeruje podpis rysunku. Proszę o podanie właściwej struktury cząsteczki, która ulega dalszym fragmentacjom przedstawionym na rysunku 1.
5. Strona 17, rysunek 1: Produktami pierwszego podziału retrosyntetycznego cząsteczki docelowej przedstawionego na rysunku 1 są dwa aniony. Generalnie, w wyniku homolitycznego rozerwania wiązania w cząsteczce powstają dwa rodniki natomiast heterolityczne rozerwanie wiązania prowadzi do utworzenia kationu i anionu. Proszę o skomentowanie tej reakcji.
6. Strona 17, rysunek 1: Toluen (Reagent C) wskazano jako ekwiwalent syntetyczny dla karboanionu oznaczonego jako synton C. W praktyce laboratoryjnej nie używa się toluenu lecz innych reagentów jako źródła karboanionów arylowych. Proszę podać przykłady takich reagentów.
7. Strona 14: Użyto sformułowania: „strategie docelowych struktur i intermediatów”. Sugeruje zastąpić anglicyzm „intermediaty” polskim terminem „związki przejściowe”.
8. Strona 24, Tabela: Podano błędny wzór dla kationu amoniowego – jest NH_2^+ , powinno być RNH_3^+ . Dla anionu NH_2^- podano błędną nazwę – jon amoniowy, powinno być jon amidkowy.
9. Strona 33: W części komentarza dotyczącej analizy ładunków cząstkowych syntonów boraalkenowych zauważyłem rozbieżności między podanymi wartościami ładunków cząstkowych a tymi zawartymi w publikacji D1: „W szczególności, najmniejszy ładunek na atomie boru ($q_B = +0,36 \text{ |e|}$) wyznaczyłam dla układu $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$, a największy ($q_B = +0,54 \text{ |e|}$) dla $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$ ” (wartości podane w publikacji to odpowiednio +0,77 i +0,84).

10. W komentarzu do publikacji zastosowano dwa rozmiary czcionek (począwszy do strony 34 zastosowano mniejszy rozmiar czcionki). Czym było to podyktowane?
11. Strona 53 i 54: Dla jednego z izomerów fosfaalkenowych przyjęto błędny wzór $(P=C(CH_3)-Mes-Mes)^-$. Grupa mezytylowa (Mes) posiada wzór sumaryczny $C_6H_2(CH_3)_3$. W podanym przez Autorkę wzorze fragment łączący grupę mezytylową i grupę $P=C(CH_3)$ oznaczono jako Mes chociaż nie jest to grupa mezytylowa i można ją opisać wzorem $C_6H_2(CH_3)_2$.
12. Strona 52: Brak nawiasu we wzorze fosfaalkenu: jest $(PC_6F_5)_2^-$, powinno być $(PC(C_6F_5)_2)^-$.

Wnioski końcowe

Powyższe uwagi nie mają wpływu na ogólną ocenę pracy doktorskiej Pani mgr Adrianny Cyraniak, która jest pozytywna. Wyniki badań uzyskane przez Panią mgr Adriannę Cyraniak i opisane w jej rozprawie doktorskiej odpowiadają na wyzwania współczesnej syntezy chemicznej, dostarczając nowych narzędzi do otrzymywania związków boro- i fosforoorganicznych, ponadto potwierdzają one biegłość Autorki w stosowaniu zaawansowanych metod chemii kwantowej oraz jej samodzielność naukową.

Na podstawie powyższej analizy stwierdzam, że Pani mgr Adrianna Cyraniak spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie – chemia. W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku o dopuszczenie Pani mgr Adrianny Cyraniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku

Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG