

Dr hab. Andrzej Józwiak, prof. nadzw. UŁ
Katedra Chemii Organicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Łódzki
Ul. Tamka 12. 91-403 Łódź
Tel.: 42 635 57 94
E-mail: ajozwiak@uni.lodz.pl

Łódź, 2015-05-26

OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr Joanny Skalik
pt. „Zastosowanie dialdehydów (hetero)aromatycznych w syntezie policyklicznych
skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych jako materiałów dla
optoelektroniki”

Promotor: prof. dr hab. Piotr Bałczewski

Jednym z ważnych nurtów współczesnej syntezy organicznej są badania ukierunkowane na poszukiwanie nowych procedur preparatywnych, które umożliwiają otrzymanie zarówno znanych jak i nowych związków organicznych o właściwościach fizykochemicznych stwarzających możliwość aplikacji uzyskanych substancji. Rozprawa doktorska mgr Joanny Skalik, wykonana w Pracowni Syntezy Materiałów Funkcjonalnych Zakładu Chemii Heteroorganicznej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, może być zaliczona właśnie do wymienionego nurtu.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest opracowaniem liczącym 229 numerowanych stron podzielonym na 3 podstawowe części merytoryczne: część literaturową, badania własne oraz część eksperymentalną. Wymienione trzy merytoryczne rozdziały poprzedzone są streszczeniami w języku polskim i angielskim, po których umieszczone zostały kolejno informacje dotyczące mgr Joanny Skalik takie jak: wykazy grantów i projektów badawczych (w sumie 9 pozycji), zgłoszenia patentowe i patenty (6 pozycji), wykaz publikacji (7 pozycji), wykaz komunikatów ustnych (11 pozycji), wykaz posterów (15 pozycji) oraz wyróżnienia (1 pozycja). Dalej zamieszczono spis treści. W ocenianej pracy odnośniki do cytowanej literatury zostały zamieszczone w formie przypisów dolnych i ponumerowane niezależnie w każdej części pracy, a oznaczenia wzorów związków chemicznych w pierwszej części dysertacji pozostają niezależne z oznaczeniami użytymi w pozostałych częściach.

Część literaturowa, określana w nagłówkach jako część teoretyczna, to opracowanie przeglądowe dotyczące reakcji typu Friedela-Craftsa, w których tworzą się skondensowane policykliczne węglowodory aromatyczne. Przegląd gromadzący głównie literaturę z lat 1987-2014 został podzielony na dwie części, opisujące kolejno cyklizacje przebiegające z utworzeniem wiązania węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom. Informacje zawarte w tej części, zostały opracowane w sposób czytelny, dobrze harmonizują z problematyką naukową rozprawy i dają podstawę do stwierdzenia, że przeprowadzone studia literaturowe były solidną podbudową do projektowania i realizacji badań własnych.

Badania własne, Autorka rozpoczyna wstępem, w którym zostały przedstawione cele dysertacji, obejmujące opracowanie nowej metody syntezy skondensowanych policyklicznych węglowodorów (hetero)aromatycznych oraz zbadanie ich podstawowych właściwości optycznych i elektrycznych z ukierunkowaniem na optoelektronikę. Dalej zamieszczony jest zarys podjętych badań i synteza liniowo skondensowanych *orto*-bromopodstawionych acenaldehydów. Materiałem wyjściowym w zaplanowanych badaniach były 2,5-dibromobenzeno-1,4-dikarboaldehyd i 2,4-dibromobenzeno-1,5-dikarboaldehyd, które Autorka otrzymała stosując metody znane z literatury. W wymienionych substratach funkcje aldehydowe zabezpieczano w reakcjach z propano-1,3-diolem, przebiegających w obecności kwaśnej żywicy jonowymiennej. W tak otrzymanych acetalach, stosując tetrahydrofuran jako środowisko reakcji, wymieniało jeden atom bromu na lit, a utworzone litopochodne poddawano działaniu odpowiednio 3,4,5-trimetoksybenzaldehydu, 3,5-dimetoksybenzaldehydu, 1-metylo-1*H*-indolo-2-karboaldehydu lub benzeno[b]tiofeno-2-karboaldehydu, uzyskując po hydrolizie osiem diarylometanoli. W kolejnych etapach przeprowadzono benzylowanie grupy hydroksylowej w uzyskanych diarylometanolach a następnie cyklizację otrzymanych *O*-benzylowych pochodnych połączoną z odblokowaniem funkcji aldehydowej. Dla procesu cyklizacji Autorka proponuje dwa różne mechanizmy uwzględniające odpowiednio udział formy aldehydowej oraz acetalowej. W dalszej części rozdziału, przedstawione zostały wyniki badań optyczno-elektrycznych otrzymanych *orto*-bromo (hetero)acenaldehydów. Wyniki te zostały uzyskane dzięki współpracy z kilkoma grupami badawczymi wymienionymi w części eksperymentalnej ocenianej dysertacji. Dane uzyskane metodą cyklicznej voltamperometrii pozwoliły na wyznaczenie potencjałów oksydacyjnych i redukcyjnych oraz poziomów energetycznych dla czterech wytypowanych związków. Przeprowadzone zostały również obliczenia teoretyczne

określające energię orbitali HOMO LUMO dla pięciu *orto*-bromo (hetero)acetaldehydów. Wartości przerwy energetycznej HOMO LUMO uzyskane metodą obliczeniową pozostają w dobrej zgodności z wartościami wyznaczonymi z danych eksperymentalnych. Dalej zostały zamieszczone wyniki badań powierzchni cienkich warstw otrzymanych metodą naparowania próżniowego dla dwóch wytypowanych związków. Uzyskane powierzchnie były obrazowane za pomocą mikroskopu sił atomowych. Autorka zarejestrowała widma elektronowe absorpcji i fluorescencji proszków i cienkich warstw wybranych do badań absorpcyjno-emisyjnych *orto*-bromo (hetero)acetaldehydów. Zbadany został również wpływ rozpuszczalnika na widma absorpcji i fluorescencji tych związków. Przeprowadzone zostały badania właściwości elektrycznych cienkich warstw trzech *orto*-bromo (hetero)acetaldehydów. W tym celu konstruowano układy typu kondensatora płaskiego, w których warstwa pochodnej acenu znajdowała się między dwiema elektrodami. Badania optyczno-elektryczne kończy opis zastosowania otrzymanego 10-benzylloksy-3-bromo-6,7,8-trimetoksyantracen-2-karboaldehydu jako chromoforu pełniącego rolę domieszki w emisyjnej matrycy polimerowej wytworzonych diod elektroluminescencyjnych. Przygotowane diody okazały się jednak niestabilne i podatne na przepalenie. Kolejnym elementem badań własnych jest opis syntezy i prób cyklizacji *O*-blokowanych bis(diarylometanoli). Autorka, pokonując liczne trudności, otrzymała *O*-blokowane bis(diarylometanole), jednak przeprowadzone próby cyklizacji otrzymanych związków nie doprowadziły do uzyskania docelowych pochodnych pentacenu. Przyczyn niepowodzenia, Autorka upatruje w specyfice karbokationów tworzących się podczas prób cyklizacji. W dalszej części rozdziału zamieszczono opis syntezy nieliniowo skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych typu helicenowego. Wykorzystując reakcję Suzuki, 1,5-dibromo-2,4-bis(1,3-dioksan-2-ylo)benzen był sprzęgany odpowiednio z kwasem 2-formylofenyloboronowym, 2-formylo-4-metoksyfenyloboronowym, 2-formylo-4,5-metylenodioksyfenyloboronowym lub 2-formylo-3-tiofenoboronowym. Uzyskane w ten sposób produkty po deacetalizacji dostarczały tetraaldehydów, które w podwójnej wewnątrzcząsteczkowej reakcji McMurry cyklizowały do węglowodorów (hetero)aromatycznych typu helicenowego. Badania własne zamykają wnioski i podsumowanie, obejmujące 7 numerowanych pozycji dotyczących cech opracowanych syntez oraz osiągnięcia wymienione w czternastu punktach.

Badania własne mgr Joanny Skalik doprowadziły do interesujących wyników, o czym świadczy fakt, że prace zawierające ich opisy stanowiły podstawę zgłoszeń patentowych oraz zostały zaakceptowane do publikacji w czasopiśmie chemicznym o zasięgu światowym.

Wskazuje to jednoznacznie na oryginalność uzyskanych wyników i dowodzi ich znaczenia. Należy również zaznaczyć, że osiągnięte rezultaty wymagały znacznych nakładów pracy związanych między innymi z optymalizacją warunków przeprowadzanych reakcji.

Część eksperymentalna, stanowiąca trzeci rozdział pracy, jest 63 stronicowym opracowaniem dostarczającym informacji o stosowanej aparaturze, reagentach i procedurach otrzymywania badanych związków. W tej części została zamieszczona charakterystyka spektralno-analityczna otrzymanych po raz pierwszy połączeń oraz wymienione osoby i zespoły współpracujące z mgr Joanną Skalik.

Zdaniem opiniującego rozprawa doktorska pani mgr Joanny Skalik jest czytelnie zredagowana i klarownie pokazuje wartość opracowanych procedur syntetycznych oraz wyznaczonych charakterystyk fizyko-chemicznych badanych związków. Do zauważonych uchybień o charakterze edytorsko-redakcyjnym można zaliczyć równoległe stosowanie dwóch sposobów oznaczania ugrupowań węglowodorowych – wzorem sumarycznym lub skrótem literowym (np. str. 16, Schemat 25 oraz str. 43, Schemat 82 – CH₃ i Me; str 71, Schemat 133 - C₆H₅ i Ph; str. 73, Schemat 136 - C₄H₉, str. 78, Schemat 147 – *n*-Bu). Nazwa związku I w pierwszej linii tekstu pod Schematem na str. 180 jest niezgodna ze wzorem I. W tytule na stronie 217 niepoprawnie zapisano nazwisko Miyaura. Użyty skrót nazwy czasopisma „Polycyclic Aromatic Compounds” w odnośnikach 33 i 34 na str. 19 jest niepoprawny. Wykaz stosowanych skrótów (strona 3) nie jest uporządkowany w kolejności alfabetycznej. Wymienione edytorskie niedoskonałości nie mogą jednak wpłynąć na całościową pozytywną ocenę pracy.

Uwzględniając wszystkie wcześniej przedstawione informacje stwierdzam, że oceniana rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w reprezentowanej przez nią dyscyplinie nauki, a tym samym rozprawa spełnia wszystkie wymogi określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowym i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z dnia 14 marca 2003 r., DZ. U. Nr 65, poz. 595). Wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr Joannę Skalik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wartość naukową uzyskanych wyników, aktualność problematyki i znaczny wkład pracy, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

